

JP2001001661A

2001-1-9

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】
日本国特許庁 (JP)
(12)【公報種別】
公開特許公報 (A)
(11)【公開番号】
特開2001-1661 (P2001-1661A)

(19) [Publication Office]
Japan Patent Office (JP)
(12) [Kind of Document]
Unexamined Patent Publication (A)
(11) [Publication Number of Unexamined Application]
Japan Unexamined Patent Publication 2001-1661 (P2001-1661A)

(43)【公開日】
平成13年1月9日 (2001. 1. 9)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]
Heisei 13*January 9* (2001.1.9)

Public Availability

(43)【公開日】
平成13年1月9日 (2001. 1. 9)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]
Heisei 13*January 9* (2001.1.9)

Technical

(54)【発明の名称】
直描型水なし平版印刷版原版

(54) [Title of Invention]
**DIRECT DRAWING TYPE WATERLESS
PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE ORIGINAL**

(51)【国際特許分類第7版】
B41N 1/14
G03F 7/00 504
7/004 501

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]
B41N 1/14
G03F 7/00 504
7/004 501

505

505

521

521

7/008

7/008

【FI】

【FI】

B41N 1/14

B41N 1/14

G03F 7/00 504

G03F 7/00 504

7/004 501

7/004 501

505

505

521

521

7/008

7/008

【請求項の数】

[Number of Claims]

3

3

【出願形態】

[Form of Application]

OL

OL

JP2001001661A

2001-1-9

【全頁数】

18

【テーマコード(参考)】

2H0252H0962H114

【Fターム(参考)】

2H025 AA00 AA02 AB04 AC08 AD03 BA01
BA06 BH01 CB28 CC11 CC17 CC20 DA37
2H096 AA13 BA09 BA20 EA04 EA23 2H114
AA05 AA22 AA24 AA27 AA28 AA30 BA01
BA05 BA10 DA03 DA04 DA29 DA34 DA55
DA56 DA60 DA62 EA02

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平11-176047

(22)【出願日】

平成11年6月22日(1999. 6. 22)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000003159

【氏名又は名称】

東レ株式会社

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

藤吉 国孝

【住所又は居所】

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会
社滋賀事業場内

(72)【発明者】

【氏名】

後藤 一起

[Number of Pages in Document]

18

[Theme Code (For Reference)]

2H0252H0962H114

[F Term (For Reference)]

2H025 AA00 AA02 AB04 AC08 AD03 BA 01 BA 06 BH01
CB28 CC11 CC17 CC20 DA37 2H096 AA13 BA 09 BA 20
EA04 EA23 2H114 AA05 AA22 AA24 AA27 AA28 AA30
BA 01 BA 05 BA 10 DA03 DA04 DA29 DA34 DA55 DA56
DA60 DA62 EA02

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 11- 176047

(22) [Application Date]

1999 June 22* (1999.6.22)

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000003159

[Name]

TORAY INDUSTRIES INC. (DB 69-053-5422)

[Address]

Tokyo Chuo-ku Nihonbashi Muro-machi 2-2-1

(72) [Inventor]

[Name]

Fujiyoshi **

[Address]

Shiga Prefecture Otsu City Sonoyama 1-1-1 Toray Industries
Inc. Shiga Works (DB 70-452-5856) *

(72) [Inventor]

[Name]

Goto **

【住所又は居所】

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社
滋賀事業場内

(72)【発明者】

【氏名】

長瀬 公一

【住所又は居所】

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社
滋賀事業場内

Abstract

(57)【要約】

【課題】

焼き出し検版性の良好なネガ型で熱剥離型の
直描型平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】

基板上に、少なくとも、(A)光熱変換物質および
(B)熱分解性化合物および(C)熱硬化性化合物を
含有する感熱層、シリコーンゴム層をこの順に
積層してなる直描型水なし平版印刷版原版に
おいて、該熱分解性化合物としてアゾ化合物、
ジアゾ系化合物およびアジド化合物から選ばれ
る少なくとも1種の化合物を用いる。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、少なくとも、(A)光熱変換物質、(B)熱
分解性化合物および(C)熱硬化性化合物を含有
する感熱層、シリコーンゴム層をこの順に積層し
てなる直描型水なし平版印刷版原版において、
該(B)熱分解性化合物がアゾ化合物、ジアゾ系
化合物およびアジド化合物から選ばれる少なく
とも1種の化合物を含有することを特徴とする直
描型水なし平版印刷版原版。

【請求項 2】

(B)熱分解性化合物がアジド化合物を含有し、
該アジド化合物の熱分解温度が 70 deg C 以上
170 deg C 未満であることを特徴とする請求項 1
記載の直描型水なし平版印刷版原版。

[Address]

Shiga Prefecture Otsu City Sonoyama 1-1-1 Toray Industries
Inc. Shiga Works (DB 70-452-5856) *

(72) [Inventor]

[Name]

Nagase Koichi

[Address]

Shiga Prefecture Otsu City Sonoyama 1-1-1 Toray Industries
Inc. Shiga Works (DB 70-452-5856) *

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

direct drawing type planographic printing plate original of
thermal * mold release is offered with theburning putting out
inspection edition characteristic satisfactory negative type .

[Means to Solve the Problems]

On base sheet , at least, laminating (A) photothermal
conversion substance and (B) thermal degradability
compound and heat sensitive layer , silicone rubber layer
which contains (C) thermosetting compound in this order, it
uses the compound of at least 1 kind which is chosen from
azo compound , diazo compound and azide compound in
direct drawing type waterless planographic printing plate
original which becomes, as said thermal degradability
compound .

[Claim(s)]

[Claim 1]

On base sheet , at least, laminating (A) photothermal
conversion substance , (B) thermal degradability compound
and heat sensitive layer , silicone rubber layer which contains
(C) thermosetting compound in this order, direct drawing
type waterless planographic printing plate original .
whichdesignates that it contains compound of at least 1 kind
where said (B) thermal degradability compound is chosen
from azo compound , diazo compound and azide compound in
direct drawing type waterless planographic printing plate
original which becomes, as feature

[Claim 2]

(B) thermal degradability compound contains azide
compound , direct drawing type waterless planographic
printing plate original . which is statedin Claim 1 which
designates that thermal decomposition temperature of said
azide compound is under 70 deg C or greater 170 deg C as

【請求項 3】

(B)熱分解性化合物がアゾ化合物を含有し、該アゾ化合物の活性化エネルギーが $120\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の直描型水なし平版印刷版原版。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザー光で直接製版できる直描型平版印刷版原版に関するものであり、特に湿し水を用いずに印刷が可能な直描型水なし平版印刷版原版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

製版用フィルムを使用しないで、原稿から直接オフセット印刷版を作製する、いわゆる直描型製版は、熟練度を必要としない簡易性、短時間で印刷版が得られる迅速性、多様なシステムから品質とコストに応じて選択可能である合理性などの特徴を生かして、軽印刷業界のみでなく、一般オフセット印刷、フレキソ印刷の分野にも進出し始めている。

【0003】

特に最近では、プリプレスシステムやイメージセッター、レーザープリンターなどの出力システムの急激な進歩によって新しいタイプの各種直描型平版印刷版が開発されている。

【0004】

これらの直描型平版印刷版を製版方法から分類すると、レーザー光を照射する方法、サーマルヘッドで書き込む方法、ピン電極で電圧を部分的に印加する方法、インクジェットでインキ反撥層またはインキ着肉層を形成する方法などが挙げられる。

なかでも、レーザー光を用いる方法は解像度、および製版速度の面で他の方式よりも優れており、その種類も多い。

【0005】

feature

【Claim 3】

(B) thermal degradability compound contains azo compound, direct drawing type waterless planographic printing plate original, which is stated in Claim 1 which designates that activating energy of said azo compound is $120\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ or more as feature

【Description of the Invention】

【0001】

【Technological Field of Invention】

As for this invention, being something regarding direct drawing type planographic printing plate original which photoengraving it is possible directly with laser light, without using the especially wetting water it is something regarding direct drawing type waterless planographic printing plate original whose printing is possible.

【0002】

【Prior Art】

Not using production film, it produces offset printing edition directly from the original, so-called direct drawing type photoengraving utilizing rational characteristic or other feature which is a selectable from rapidity, diverse system where printing plate is acquired with simplicity, short time which does not need degree of skill according to the quality and cost, not to be only a light printing industry, has started to advance to also field of general offset printing, flexographic printing.

【0003】

Especially recently, various direct drawing type planographic printing plate of new type are developed with sudden progress of prepress system and image setter, [rezaapurintaa] or other output system.

【0004】

When these direct drawing type planographic printing plate classification are done from photoengraving method, the method of irradiating laser light, Method of writing with thermal head, With pin electrode method partially imparting of doing voltage, You can list method etc which forms ink repellent layer or ink wearing meat layer with inkjet.

Even among them, method which uses laser light is superior in the aspect of resolution, and photoengraving velocity in comparison with other system, types is many.

【0005】

このレーザー光を用いる印刷版はさらに、光反応によるフォトンモードのものと、光熱変換を行って熱反応を起こさせるヒートモードの 2 つのタイプに分けられる。

特にヒートモードの方式は、明室で取り扱えるといった利点があり、また光源となる半導体レーザーの急激な進歩によって、最近その有用性が見直されてきている。

【0006】

このヒートモードのものには、熱接着型と熱破壊型もしくは熱剥離型がある。

【0007】

熱接着型の版材は、レーザー光照射部のシリコンゴム層が選択的に残存し、非画線部として働くものである。

このようなタイプの版材としては、例えば特開平 9-68794 号公報、特開平 9-80745 号公報、特開平 9-120157 号公報、特開平 9-197659 号公報などが提案されている。

【0008】

特開平 9-120157 号公報で提案されている版材は、レーザー光照射により発生した酸を触媒として感光層の反応を進め、画像を再現するというものである。

しかしながら、酸発生後、反応を進めるためには、熱処理という工程が必要であった。

さらに、酸発生後から熱処理までの時間が画像再現性に影響を与えるため、画像再現性が不安定となるという問題を有していた。

【0009】

特開平 9-80745 号公報、特開平 9-197659 号公報で提案されている版材も、感光層中に活性光線の照射で酸を発生しうる化合物および酸の存在下で反応し得る結合を有する化合物が含まれており、レーザー光照射後、発生した酸を用いて反応を進めるタイプであるため、上記と同様の問題を有していた。

【0010】

printing plate which uses this laser light furthermore, doing those and photothermal conversion of photon mode with photoreaction, is divided into 2 type of heat mode which causes thermal reaction.

Especially, system of heat mode, is a benefit that, can be handled with lighted room, with sudden progress of semiconductor laser which in addition becomes light source, usefulness has been taken a second look recently.

【0006】

There is a hot-melt adhesion type and a thermal breakdown type or a thermal * mold release in those of this heat mode.

【0007】

It is something where as for plate material of hot-melt adhesion type, silicone rubber layer of the laser light irradiated part remains, selectively works as nonimage line part.

for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-68794 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-80745 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-120157 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-197659 disclosure etc is proposed as plate material of type a this way.

【0008】

It is something where plate material which is proposed with Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-120157 disclosure, it advances reaction of photosensitive layer with acid which occurs due to laser light lighting as catalyst, image reproduction does.

But, in order after acid generation, to advance reaction, step, thermal processing was necessary.

Furthermore, because time to thermal processing produces effect on image reproducibility from after acid generation, it had possessed problem that image reproducibility becomes unstable.

【0009】

Because it is a type to which plate material which is proposed with the Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-80745 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-197659 disclosure, compound which possesses compound which in photosensitive layer can generate acid with lighting of actinic light and connection which can react under existing of acid is included, after laser light irradiating, advances reaction making use of acid which occurs, it had possessed problem which is similar to description above.

【0010】

さらに、熱接着型の根本的な問題点としては、印刷版においては非画線部の面積が 60~70%を占めるため、1 枚の印刷版を作製する上でのレーザー照射時間が長くなり、結果としてレーザー照射器の寿命を短くしてしまうという問題が存在している。

【0011】

熱破壊型の版材は、レーザー光照射部のシリコーンゴム層が感熱層とともに現像処理により選択的に除去され、画線部として働くものである。

【0012】

このようなタイプの版材およびその製造方法としては、例えば、米国特許第 5339737 号、米国特許第 5353705 号、特開平 6-55723 号公報、米国特許第 5378580 号、特開平 7-164773 号公報、特開平 6-186750 号公報、特開平 7-309001 号公報、特開平 9-104182 号公報、特開平 9-146264 号公報、特開平 9-146265 号公報、特開平 9-236927 号公報、特開平 9-244228 号公報および米国特許第 5487338 号、米国特許第 5385092 号、米国特許第 5649486 号、米国特許第 5704291 号、米国特許第 5570636 号などが提案されている。

【0013】

この熱破壊方式の印刷版原版の感熱層は、レーザー光吸収化合物として主としてカーボンブラックを用い、熱分解化合物としてニトロセルロースを使用している。

そしてこのカーボンブラックがレーザー光を吸収することによって熱エネルギーに変換され、その熱で感熱層が破壊される。

そして最終的に、現像によってこの部分を除去することによって、表面のシリコーンゴム層が同時に剥離され、インキ着肉部となる。

【0014】

しかしながらこの印刷版は、感熱層を破壊して画像を形成することから画線部のセルの深さが深くなり、微少網点でのインキ着肉性が悪く、インキマイレージが悪いという問題点があった。

更に、感熱層を熱破壊させ易くするために、架

Furthermore, because surface area of nonimage line part occupies 60 - 70% regarding printing plate as fundamental problem of hot-melt adhesion type, when producing the printing plate of one layer, laser illumination time becomes long, problem that exists makes lifetime of laser illumination vessel short as result.

【0011】

It is something where plate material of thermal breakdown type silicone rubber layer of laser light irradiated part selectively is removed with heat sensitive layer by development, works as image line part.

【0012】

for example U. S. Patent No. 5339737 number, U. S. Patent No. 5353705 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-55723 disclosure, U. S. Patent No. 5378580 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-164773 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-186750 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-309001 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-104182 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-146264 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-146265 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-236927 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-244228 disclosure and U. S. Patent No. 5487338 number, U. S. Patent No. 5385092 number, U. S. Patent No. 5649486 number, U. S. Patent No. 5704291 number and U. S. Patent No. 5570636 number etc are proposed as plate material and its manufacturing method of type a this way.

【0013】

Has used nitrocellulose making use of carbon black, as thermal decomposition compound heat sensitive layer of printing plate original of this thermal breakdown system mainly as laser light absorption compound.

And it is converted by thermal energy by fact that this carbon black absorbs laser light, heat sensitive layer is destroyed at heat.

And by fact that this portion is removed with finally, development, the silicone rubber layer of surface is exfoliated simultaneously, becomes ink wearing meat section.

【0014】

But as for this printing plate, destroying heat sensitive layer, depth of cell of image line part becomes deep from fact that it forms image, the ink fixing property with very little grid point is bad, there was a problem that [inkimairerji] is bad.

Furthermore, thermal breakdown doing heat sensitive layer,

橋構造を形成しており、印刷版の耐刷性が悪いという問題もあった。

更にこの印刷版は感度が低く、感熱層を破壊させるために高いレーザー光の強度が必要という問題点もあった。

【0015】

特開平 9-239943 号公報では、レーザー光を熱に変換することによりシリコンゴム層との密着性が低下する層、および固形分量に対して 10~20 重量%のオルガノハイドロジェンシロキサンを含有する付加型シリコンゴム層を有するヒートモードの湿し水不要平版印刷原版が提案されている。

しかしながら、本提案においても感熱層は基本的にカーボンブラックとニトロセルロースより構成されており、レーザー光照射、現像により感熱層が除去されるタイプであり、インキ受容性層は感熱層の下層のプライマー層であるため、インキマイレージの問題や製版に要するレーザー光の強度の問題を有していた。

【0016】

特開平 9-244228 号公報は、プライマー層に中空ポリマー微粒子を含有させることによって高感度化を可能にする提案である。

しかしながら、インキマイレージの問題は依然として残っていた。

【0017】

特開平 9-239942 号公報では、レーザー光感応層中に酸を発生する物質と、酸の作用で分解する高分子化合物を含有する剝離現像タイプの印刷版が提案されているが、レーザー光照射の工程と加熱工程という二つの工程が必要であるため工程が煩雑になり、また微細な網点の再現性が悪いという剝離現像固有の問題が存在する。

【0018】

その他、米国特許第 5379698 号、特開平 7-314934 号公報、特開平 9-236927 号公報には、金属薄膜を感熱層として用いる直描型水なし平版印刷版が記載されている。

【0019】

この印刷版材は、感熱層がかなり薄いために、

in order to make easy, we form crosslinked structure, there was also a problem that durability of printing plate is bad.

Furthermore there was also a problem that strength of high laser light is needed in order this printing plate sensitivity is low, to destroy heat sensitive layer.

【0015】

With Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-239943 disclosure, wetting water unnecessary planographic printing original of heat mode which possesses addition type silicone rubber layer which contains organo hydrogen siloxane of 10 - 20 weight % vis-a-vis layer, and solids content where adhesion of silicone rubber layer decreases by converting laser light to heat is proposed.

But, heat sensitive layer in basic configuration is done from carbon black and the nitrocellulose at time of this proposing, because with type where the heat sensitive layer is removed by laser light lighting and development, as for ink receiving layer it is a primer layer of bottom layer of heat sensitive layer, it had possessed problem of [inkimareeji] and problem of strength of laser light which is required in photoengraving.

【0016】

Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-244228 disclosure is proposition which by fact that hollow polymer fine particle is contained in primer layer makes increasing sensitivity possible.

But, problem of [inkimareeji] remained as still.

【0017】

With Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-239942 disclosure, printing plate of exfoliation developing type which contains the polymeric compound which is disassembled in action of substance and acid which generate acid in laser light responsive layer is proposed, but because step of two, step and heating step of laser light lighting is necessary the step becomes troublesome. In addition problem of exfoliation development peculiar that exists reproducibility of microscopic grid point is bad.

【0018】

In addition, U. S. Patent No. 5379698 number, direct drawing type waterless planographic printing plate which uses the metal thin film as heat sensitive layer is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-314934 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-236927 disclosure.

【0019】

As for this printing plate, because heat sensitive layer is quite

非常にシャープな画像が得られ、印刷版の解像度という面では有利であるが、基材と感熱層の接着性が悪く印刷中に非画線部の感熱層が剥離し、インキが付着し印刷物上で欠点となるという問題点があった。

【0020】

以上の問題を解決するためには、レーザー光を照射した部分のシリコンゴム層は選択的に除去されるが感熱層は残ったままである、熱剥離型の直描型水なし平版印刷版がふさわしいと考えられる。

例えば、ネチポレンコら (Nechiporenko, N. et al.) がダイレクトメソッドオブプロデュースイングウォーターレスオフセットプレートズバイコントロールドレーザービーム (Direct Method of Producing Waterless Offset Plates by Controlled Laser Beam, Preprint 15th International Larigai Conference held in June, 1979 published in 1979.) において報告している方法がある。

for example [nechiporenko] and others (Nechiporenko, N. et al.) there is a method which has been reported in [dairekutomesoddoobupurodeyuusinguootaresuofusettopureetsubaikontoroorudoreezaabiimu] (direct method of Producing Waterless Offset Plates by Controlled laser Beam, Preprint 15th international larigai conference held in June, 1979 published in 1979.).

該方法では、カーボンブラックとニトロセルロースを含有する感熱層を用いており、レーザー光照射の条件によっては、現像後も感熱層の残存率が高い場合があるが、ニトロセルロースを用いているため、環境に悪影響を及ぼすガスを発生するという問題点があった。

【0021】

更に、熱剥離型の場合では、感熱層の表面近傍においてのみの、ごく僅かな反応を用いるため、目視によってレーザー光照射部と非照射部の判別が付きにくい、いわゆる焼き出し検版性が劣るといった問題があった。

【0022】

thin, sharp image is acquired by unusual, in aspect, resolution of printing plate it is profitable, but adhesiveness of substrate and heat sensitive layer heat sensitive layer of the nonimage line part peels off badly while printing, there was a problem that ink deposits and becomes deficiency on printed matter.

【0020】

In order to solve problem above, silicone rubber layer of portion which irradiated laser light is removed selectively, but heat sensitive layer it continues to remain, it is thought that direct drawing type waterless planographic printing plate of thermal * mold release is suitable.

With said method, we use heat sensitive layer which contains carbon black and the nitrocellulose, with condition of laser light lighting, after developing there are times when residue ratio of heat sensitive layer is high, but because nitrocellulose is used, there was a problem that generates gas which causes the adverse effect to environment.

【0021】

Furthermore, with in case of thermal * mold release, only in surface vicinity of heat sensitive layer, in order to use extremely little reaction, distinction of laser light irradiated part and unirradiated part is difficult to be attached with visual, so-called it starts burning and there was a problem that inspection edition characteristic is inferior.

【0022】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の問題点の解決を図るために、目視によってレーザー光照射部と非照射部との判別が可能な、いわゆる焼き出し検版性の良好な、ネガ型で熱剥離型の直描型水なし平版印刷版を提供することである。

【0023】

【課題を解決するための手段】

かかる課題を解決するために、本発明は主として次の構成を有する。

すなわち、「基板上に、少なくとも、(A)光熱変換物質、(B)熱分解性化合物および(C)熱硬化性化合物を含有する感熱層、シリコンゴム層をこの順に積層してなる直描型水なし平版印刷版原版において、該(B)熱分解性化合物がアゾ化合物、ジアゾ系化合物およびアジド化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする直描型水なし平版印刷版原版」である。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳しく説明する。

【0025】

本発明において用いられる基板としては、通常の水なし平版印刷版で用いられるもの、あるいは提案されているものであれば、いずれでも良い。

例えば、アルミニウム、銅、亜鉛、鋼などの金属板などが挙げられる。

【0026】

本発明に用いられる感熱層は、少なくとも、(A)光熱変換物質および(B)熱分解性化合物および(C)熱硬化性の化合物を含有する感熱層である。

【0027】

(A)光熱変換物質としては、公知のものを使用可能である。

具体例としては、カーボンブラック、チタンブラック、アニリンブラック、シアニンブラックなどの黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニン系の緑色顔料、カーボングラファイト、ジアミン系金属錯体、ジチオール系金属錯体、フェノールチ

[Problems to be Solved by the Invention]

As for objective of this invention, in order to assure solution of the above-mentioned problem, distinction with laser light irradiated part and unirradiated part is possible with visual, so-called it starts burning and inspection edition characteristic satisfactory, it is to offer direct drawing type waterless planographic printing plate of thermal * mold release with negative type.

【0023】

[Means to Solve the Problems]

In order to solve this problem, this invention has following configuration mainly.

It is a namely, "On base sheet, at least, laminating (A) photothermal conversion substance, (B) thermal degradability compound and heat sensitive layer, silicone rubber layer which contains (C) thermosetting compound in this order, direct drawing type waterless planographic printing plate original which designates that it contains compound of at least 1 kind where said (B) thermal degradability compound is chosen from azo compound, diazo compound and azide compound in direct drawing type waterless planographic printing plate original which becomes, as feature".

【0024】

[Embodiment of the Invention]

this invention is explained in detail below.

【0025】

Regarding to this invention, those which are used with conventional waterless planographic printing plate as the base sheet which is used. Or if it is something which is proposed, it is good whichever.

You can list for example aluminum, copper, zinc, steel or other metal plate etc.

【0026】

heat sensitive layer which is used for this invention, at least, is (A) photothermal conversion substance and (B) thermal degradability compound and heat sensitive layer which contains compound of (C) thermosetting.

【0027】

As (A) photothermal conversion substance, those of public knowledge it is a usable.

As embodiment, green color pigment, carbon graphite, diamine-based metal complex, dithiol metal complex, phenol thiol metal complex, mercaptophenol metal complex, water of crystallization content inorganic compound, copper sulfate, sulfide chromium, silicate compound of carbon

オール系金属錯体、メルカプトフェノール系金属錯体、結晶水含有無機化合物、硫酸銅、硫化クロム、珪酸塩化合物や、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化タングステンなどの金属酸化物、これらの金属の水酸化物、硫酸塩などを挙げることが出来る。

【0028】

これらのなかでも、光熱変換率、経済性および取り扱い性の面から、カーボンブラックが好ましい。

【0029】

また、赤外線または近赤外線を吸収する色素が光熱変換物質として好ましく使用される。

【0030】

具体例としては、シアニン系、フタロシアニン系、ナフトシアニン系、ジチオール金属錯体系、ピアズレニウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アゾ系分散色素、ビスアゾ系、ビスアゾスチルベン系、ナフトキノ系、アントラキノ系、ペリレン系、ポリメチン系、インドアニリン金属錯体色素、分子間型 CT 系、ベンゾチオピラン系、スピロピラン系、ニグロシン系、チオインジゴ系、ニトロソ系、キノリン系、フルギド系の色素、などが挙げられる。

さらに、これらの中でも、レーザー光照射の作用で分解しうる色素が特に好ましい。

その具体例としては、ポリメチン系近赤外吸収色素、フタロシアニン系近赤外吸収色素、シアニン系近赤外吸収色素、ジチオール金属錯体系近赤外吸収色素などを挙げることができる。

【0031】

これら光熱変換物質の含有量は、全感熱層組成物に対して 1~40 重量%が好ましく、5~25 重量%がより好ましい。

1 重量%以上であればレーザー光に対する感度の向上効果が大きく、40 重量%以下であれば印刷版の耐刷性が低下することもない。

【0032】

(B)熱分解性化合物としては、公知のアゾ化合物、ジアゾ系化合物およびアジド化合物が使用可能である。

【0033】

black, titanium black, aniline black, cyanine black or other black pigment, phthalocyanine, naphthalocyanine type and hydroxide, sulfate etc of these metal of titanium dioxide, vanadium oxide, manganese oxide, iron oxide, cobalt oxide, tungsten oxide or other metal oxide, can be listed.

【0028】

photothermal conversion ratio, from aspect of economy and handling property, carbon black is desirable even among these.

【0029】

In addition, dye which absorbs infrared light or near infrared radiation it is used desirably as photothermal conversion substance.

【0030】

As embodiment, you can list dye, etc of cyanine type, phthalocyanine type, naphthalocyanine type, dithiol metal complex type, [piazurenium] type, squarylium type, croconium type, azo type dispersed dye, bis azo type, bis azo stilbene type, naphthoquinone type, anthraquinone type, perylene type, polymethine type, indoaniline metal complex dye, intermolecular type CT type, benzothioiopyran type, spiropyran type, nigrosine type and thioindigo type, nitroso type, quinoline, fulgide type.

Furthermore, dye which it can disassemble in action of laser light lighting especially is desirable even among these.

As embodiment, polymethine near infrared absorption dye, phthalocyanine type near infrared absorption dye, cyanine type near infrared absorption dye, dithiol metal complex near infrared absorption dye etc can be listed.

【0031】

As for content of these photothermal conversion substance, 1 - 40 weight % are desirable vis-a-vis all heat sensitive layer composition, 5 - 25 weight % are more desirable.

If it is 1 weight % or more, if improved effect of sensitivity for laser light is large and they are 40 weight % or less, there are not either times when durability of the printing plate decreases.

【0032】

As (B) thermal degradability compound, azo compound, diazo compound and azide compound of public knowledge are the usable.

【0033】

アゾ化合物の具体例としては、2,2'-アゾビスプロパン、2,2'-ジクロロ-2,2'-アゾビスプロパン、1,1'-アゾ(メチルエチル)ジアセテート、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)硝酸塩、2,2'-アゾビスイソブタン、2,2'-アゾビスイソブチルアミド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルプロピオン酸メチル、2,2'-ジクロロ-2,2'-アゾビスブタン、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、1,1'-アゾビス(1-メチルブチロニトリル-3-スルホン酸ナトリウム)、2-(4-メチルフェニルアゾ)-2-メチルマロノジニトリル、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、3,5-ジヒドロキシメチルフェニルアゾ-2-マリルマロノジニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルバレロニトリル、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸ジメチル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、1,1'-アゾビスシクロヘキサンニトリル、2,2'-アゾビス-2-プロピルブチロニトリル、1,1'-アゾビス-1-クロロフェニルエタン、1,1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、1,1'-アゾビス-1-シクロヘプタンニトリル、1,1'-アゾビス-1-フェニルエタン、1,1'-アゾビスクメン、4-ニトロフェニルアゾベンジルシノ酢酸エチル、フェニルアゾジフェニルメタン、フェニルアゾトリフェニルメタン、4-ニトロフェニルアゾトリフェニルメタン、1,1'-アゾビス-1,2-ジフェニルエタン、ポリ(ビスフェノール A-4,4'-アゾビス-4-シアノペンタノエート)、ポリ(テトラエチレングリコール-2,2'-アゾビスイソブチレート)、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、2,2'-アゾビス(2-アミジノブタン)ジハイドロクロライド、1,1'-アゾビス-1-クロロ-1-フェニルプロパン、1,1'-アゾビス-1-クロロ-1-(p-メチルフェニル)エタン、1,1'-アゾビス-1-クロロ-1-フェニルブタン、1,1'-アゾビス-1-プロピノキシ-1-フェニルエタン、1,1'-アゾビス(1-イソプロポキシ-1-フェニルエタン)、1,1'-アゾビス-1-ピバロキシ-1-フェニルエタン、1,1'-アゾビス-1-アセトキシ-1-フェニルプロパン、1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-(p-メチルフェニル)エタン)、1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-(p-クロロフェニル)エタン)、1,1'-アゾビス-1-アセトキシ-1-フェニルブタン、2,2'-アゾビス-2-アセトキシ-3,3'-ジメチルブタン、2,2'-アゾビス-2-アセトキシ-4-メチルペンタン、2,2'-アゾビス(2-プロピノキシ-3,3'-ジメチルブタン、2,2'-アゾビス-2-プロピノキシ-4-メチルペンタン、2,2'-アゾビス-2-イソブチロキシ-3,3'-ジメチルブタン、2,2'-アゾビス-2-イソブチロキシ-4-メチルペンタン、2,2'-アゾビス-2-ピバロキシ-3,3'-ジメチルブタン、2,2'-アゾビス-2-アセトキシプロパン、2,2'-アゾビス-2-アセトキシブタン、2,2'-アゾビス-2-アセトキシ-3-メチルブタ

1-acetoxy-1-(p-chlorophenyl) ethane, 1,1'-azobis-1-acetoxy-1-phenyl butane, 2,2'-azobis-2-acetoxy-3,3'-dimethyl butane, 2,2'-azobis-2-acetoxy-4-methylpentane, 2,2'-azobis (2-[puropinokishi]) -3 and 3'-azobis-2-dimethyl butane, 2,2'-azobis-2-[puropinokishi] -4-methylpentane, 2,2'-azobis-2-iso butoxy-3,3'-dimethyl butane, 2,2'-azobis-2-iso butoxy-4-methylpentane, 2,2'-azobis-2-[pibarokishi] -3 and 3'-azobis-2-dimethyl butane, 2,2'-azobis-2-acetoxy propane, 2,2'-azobis-2-acetoxy butane, 2,2'-azobis-2-acetoxy-3-methylbutane, 2,2'-azobis-2-[puropinokishipurpan], 2 and 2'-azobis-2-[puropinokishibutan], 2 and 2'-azobis-2-[puropinokishi] -3-methylbutane, 2,2'-azobis-2-[pibarokishi] -you can list 4-methylpentane, 2,2'-azobis-2-benzoyloxy-3,3'-dimethyl butane, 2,2'-azobis-2-benzoyloxy-4-methylpentane etc.) 1-acetoxy-1-(p-methylphenyl) ethane, 1,1'-azobis-1-isopropoxy-1-phenylethane, 1,1'-azobis-1-[pibarokishi] -1-phenylethane, 1,1'-azobis-1-acetoxy-1-phenyl propane, 1,1'-azobis As embodiment of azo compound, 2 and 2'-azobis propane, 2,2'-azobis-dichloro-2,2'-azobis propane, 1,1'-azobis-azo (methylethyl) diacetate, 2,2'-azobis (2-amidino propane) acetate, 2,2'-azobis (2-amidino propane) nitrate salt, 2,2'-azobis isobutane, 2,2'-azobis isobutyl amide, 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis-2-methyl methyl propionate, 2,2'-azobis-2-methyl butyronitrile, 2,2'-azobis isobutyric acid dimethyl, 1,1'-azobis (1-methyl butyronitrile-3-sodium sulfonate), 2-(4-methylphenyl azo)-2-methyl malonodinitrile, 4,4'-azobis-4-cyano valeric acid, 3,5-dihydroxy methylphenyl azo-2-methyl malonodinitrile, 2,2'-azobis-2-methyl valeronitrile, 4,4'-azobis-4-cyano valeric acid dimethyl, 2,2'-azobis-2,4-dimethyl valeronitrile, 1,1'-azobis cyclohexane nitrile, 2,2'-azobis-2-propyl butyronitrile, 1,1'-azobis-1-chlorophenyl ethane, 1,1'-azobis-1-cyclohexane carbonitrile, 1,1'-azobis-1-cycloheptane nitrile, 1,1'-azobis-1-phenylethane, 1,1'-azobis cumene, 4-nitrophenyl azo benzyl cyanoacetic acid ethyl, phenyl azo diphenylmethane, phenyl azo triphenylmethane, 4-nitrophenyl azo triphenylmethane, 1,1'-azobis-1,2-diphenylethane, poly (bisphenol A-4,4'-azobis-4-cyano pentanoate), poly (tetraethylene glycol-2,2'-azobis isobutanoate), 2-phenyl azo-2,4-dimethyl-4-methoxy valeronitrile, 2-cyano-2-propyl azo formamide, 1,1'-azobis (1-acetoxy-1-phenylethane), 2 and 2'-azobis (2-amidino butane) dihydro chloride, 1,1'-azobis-1-chloro-1-phenyl propane, 1,1'-azobis-1-chloro-1-(p-methylphenyl) ethane, 1,1'-azobis-

ン、2,2'-アゾビス-2-プロピノキシプロパン、2,2'-アゾビス-2-プロピノキシブタン、2,2'-アゾビス-2-プロピノキシ-3-メチルブタン、2,2'-アゾビス-2-バロキシ-4-メチルペンタン、2,2'-アゾビス-2-ベンゾイロキシ-3,3'-ジメチルブタン、2,2'-アゾビス-2-ベンゾイロキシ-4-メチルペンタン等が挙げられる。)))))

【0034】

ジアゾ系化合物の具体例としては、4-ジアゾジフェニルアミン硫酸塩、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン硫酸塩、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミン硫酸塩、テトラゾニウム塩、等のジアゾニウム塩、o-キノンジアジド、p-キノンジアジド、o-ナフトキノンジアジド、ナフトキノン(1,2)ジアジド(2)-4-硫酸ナトリウム塩、ナフトキノン(1,2)ジアジド(2)-5-硫酸ナトリウム塩、イミノキノン(1,4)ジアジド(4)-2-スルホンアミド、ナフトキノンジアジド-o-クレゾールエステル、ナフトキノンジアジド-p-クレゾールエステル、ナフトキノンジアジド-ビスフェノール S、ナフトキノンジアジド-ビスフェノール A 等のキノンジアジド(ジアゾオキシド)が挙げられる。

【0035】

これらの中でも、4-ジアゾジフェニルアミン硫酸塩、o-キノンジアジド、p-キノンジアジド、o-ナフトキノンジアジド、ナフトキノン(1,2)ジアジド(2)-4-硫酸ナトリウム塩、ナフトキノンジアジド-p-クレゾールエステルが好ましい。

【0036】

アジド化合物の具体例としては、ナトリウムアジド、p-アジドベンズアルデヒド、p-アジドアセトフェノン、p-アジド安息香酸、p-アジドベンズアルデヒド-2-スルホン酸ナトリウム塩、p-アジドベンザルアセトフェノン、3-スルホニルアジド安息香酸、4-スルホニルアジド安息香酸、p-アジドベンゾフェノン、アジドピレン、等のアジド化合物、4,4'-ジアジドスチルベン、4,4'-ジアジドベンゾフェノン、4,4'-ジアジドジフェニルメタン、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサン、p-フェニレンビス-アジド、2,6-ビス(p-アジドシンナミリデン)シクロヘキサノン、4,4'-アジドカルコン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)-2-プロパノン、P-アジドベンザルアセトン、P-アジドベンザルアセトン-2-スルホン酸ナトリウム塩、1,3-ビス(4'-アジドシンナミリデン)-2-プロパノン、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)-2-プロパノン、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)-2-プロパノン-2'-スルホン酸、4,4'-ジアジドスチルベン、2,2'-ジスルホン酸、1,3-ビス(4'-ア

-azobis -1- chloro -1- phenyl butane . 1, 1'' -azobis -1- [puropinokishi] - 1 -phenylethane . 1, 1'' -azobis

【0034】

As embodiment of diazo compound , 4 -diazo diphenylamine sulfate , 4- diazo -4'' -methoxy -diphenylamine sulfate , 4- diazo -3- methoxy -diphenylamine sulfate , tetrazonium salt , or other diazonium salt , o-quinone diazide , p- quinone diazide , o-naphthoquinone diazide , naphthoquinone (1 and 2) di azido (2) - 4 -sodium sulfate salt . naphthoquinone (1 and 2) di azido (2) - 5 -sodium sulfate salt , imino quinones (1 and 4) di azido (4) - 2 -sulfonamide , naphthoquinone diazide -o-cresol ester , naphthoquinone diazide -p- cresol ester , naphthoquinone diazide -bisphenol S, naphthoquinone diazide -bisphenol A or other quinone diazide you can list the(diazo oxide) .

【0035】

4 -diazo diphenylamine sulfate , o-quinone diazide , p- quinone diazide . o-naphthoquinone diazide , naphthoquinone (1 and 2) di azido (2) - 4 -sodium sulfate salt . naphthoquinone diazide -p- cresol ester are desirable even among these .

【0036】

As embodiment of azide compound , sodium azido , p- azido benzaldehyde , p- azido acetophenone , p- azido benzoic acid , p- azido benzaldehyde -2- sodium sulfonate salt , p- azido benzal acetophenone , 3- sulfonylazide benzoic acid , 4- sulfonylazide benzoic acid , p- azido benzophenone , azido pyrene , or other azide compound , 4, 4'' -di azido stilbene , 4, 4'' -di azido benzophenone , 4, 4'' -di azido diphenylmethane , 1, 3- bis (4 ' -azido benzal) cyclohexane , p- phenylene bis -azido , 2, 6-bis (p- azido cinnamylidene) cyclohexanone . 4, 4'' -azido chalcone , 2, 6-bis (4 ' -azido benzal) cyclohexanone , 2, 6-bis (4 ' -azido benzal) - 4-methyl cyclohexanone , 1, 3- bis (4 ' -azido benzal) - 2 -propanone , P-azido benzal acetone , P-azido benzal acetone -2- sodium sulfonate salt , 1, 3- bis (4 ' -azido cinnamylidene) - 2 -propanone . 1, 3- bis (4 ' -azido benzal) - 2 -propanone , 1, 3- bis (4 ' -azido benzal) - 2 -propanone -2' -sulfonic acid , 4, 4'' -di azido stilbene -2, 2' -disulfonic acid , 1, 3- bis (4 ' -azido benzal) - 2-propanone -2, 2' -disulfonic acid , 2, 6-bis you can list (4 ' -azido benzal) cyclohexanone -2, 2' -disulfonic acid ,

ジドベンザル)-2-プロパノン-2,2'-ジスルホン酸、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン-2,2'-ジスルホン酸、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)メチルシクロヘキサノン-2,2'-ジスルホン酸、等のジアジド化合物等が挙げられる。

【0037】

本発明の特に好ましい態様は、印刷版原版の感熱層中に(B)熱分解性化合物が存在し、レーザー光照射の作用で、直接あるいは間接的に分解し得る性能を該(B)熱分解性化合物が有していることである。

【0038】

このような(B)熱分解性化合物としてアゾ化合物を用いる場合には、該アゾ化合物の活性化エネルギーが $120 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以上であるのが特に好ましい。

【0039】

活性化エネルギーが $120 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以上のアゾ化合物を用いた場合には、印刷版原版を作製する際の加熱による、感熱層中のアゾ化合物残存量の減少も少なく、いわゆる焼き出し検版性の向上効果が低下しにくい。

また、感熱液のポットライフが短くなることもない。

【0040】

活性化エネルギーが $120 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以上のアゾ化合物としては、例えば、2,2'-アゾビスプロパン、2,2'-ジクロロ-2,2'-アゾビスプロパン、1,1'-アゾ(メチルエチル)ジアセテート、2,2'-アゾビスインブタン、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルプロピオン酸メチル、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、2-(4-メチルフェニルアゾ)-2-メチルマロノジニトリル、3,5-ジヒドロキシメチルフェニルアゾ-2-マリルマロノジニトリル、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸ジメチル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、1,1'-アゾビスシクロヘキサニトリル、2,2'-アゾビス-2-プロピルブチロニトリル、1,1'-アゾビス-1-クロロフェニルエタン、1,1'-アゾビス-1-シクロヘキサニトリル、1,1'-アゾビス-1-フェニルエタン、1,1'-アゾビスクメン、4-ニトロフェニルアゾベンジルシアノ酢酸エチル、フェニルアゾジフェニルメタン、4-ニトロフェニルアゾトリフェニルメタン、1,1'-アゾビス-1,2-ジフェニルエタン等が挙げられる。

2, 6-bis (4 ' -azido benzal) methyl cyclohexanone -2, 2' -disulfonic acid , or other diazide compound etc.

【0037】

As for embodiment where this invention especially is desirable, (B) thermal degradability compound exists in heat sensitive layer of printing plate original , in action of laser light lighting, directly or it means that said (B) thermal degradability compound has had performance which it can disassemble in indirect .

【0038】

When azo compound is used as (B) thermal degradability compound a this way, especially it is desirable for activating energy of said azo compound to be $120 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ or more.

【0039】

When activating energy uses azo compound of $120 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ or more, when producing the printing plate original , with heating, also decrease of azo compound residual amount in heat sensitive layer it is little, so-called it starts burning and inspection edition characteristic improved effect is difficult to decrease.

In addition, there are not either times when pot life of heat sensitive liquid becomes short.

【0040】

activating energy for example 2, 2' -azobis propane , 2, 2' -dichloro -2, 2' -azobis propane , 1, 1' -azo (methylethyl) diacetate , 2, 2' -azobis isobutane , 2, 2' -azobisisobutyronitrile , 2, 2' -azobis -2-methyl methyl propionate , 2, 2' -azobis -2-methyl butyronitrile , 4, 4' -azobis -4- cyano valeric acid , 2- (4-methylphenyl azo) - you can list 2-methyl malonodinitrile , 3, 5-dihydroxy methylphenyl azo -2- methyl malonodinitrile , 4, 4' -azobis -4- cyano valeric acid dimethyl , 2, 2' -azobis -2, 4- dimethyl valeronitrile , 1, 1' -azobis cyclohexane nitrile , 2, 2' -azobis -2-propyl butyronitrile , 1, 1' -azobis -1- chlorophenyl ethane , 1, 1' -azobis -1- cyclohexane carbonitrile , 1, 1' -azobis -1- phenylethane , 1, 1' -azobis cumene , 4- nitrophenyl azo benzyl cyanoacetic acid ethyl , phenyl azo diphenylmethane , 4- nitrophenyl azo triphenylmethane , 1, 1' -azobis -1, 2- diphenylethane etc as the azo compound of $120 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ or more.

【0041】

これらの中でも、2,2'-アゾビスプロパン、1,1'-アゾ(メチルエチル)ジアセテート、2,2'-アゾビスイソブタン、2,2'-アゾビス-2-メチルプロピオン酸メチル、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、2-(4-メチルフェニルアゾ)-2-メチルマロノジニトリル、1,1'-アゾビスシクロヘキサニトリル、1,1'-アゾビス-1-フェニルエタン、4-ニトロフェニルアゾベンジルシアノ酢酸エチル、1,1'-アゾビス-1,2-ジフェニルエタン等が好ましい。

【0042】

また、このような(B)熱分解性化合物としてアジド化合物を用いる場合には、熱分解温度が 70 deg C 以上のアジド化合物を用いるのが特に好ましい。

【0043】

分解温度が 70 deg C 以上のアゾ化合物を用いた場合には、印刷版原版を作製する際の加熱による、感熱層中のアゾ化合物残存量の減少も少なく、いわゆる焼き出し検版性の向上効果が低下しにくい。

また、感熱液のポットライフが短くなることもない。

また、熱分解温度が 170 deg C 未満のアジド化合物を用いた場合にも、いわゆる焼きだし検版性の向上効果が低下しにくい。

【0044】

熱分解温度が 70 deg C 以上 170 deg C 未満のアジド化合物としては、例えば、p-アジドベンズアルデヒド、4,4'-ジアジドカルコン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)-2-プロパノン、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)アセトン、1,3-ビス(4'-アジドシンナシリデン)-2-プロパノン等が挙げられる。

【0045】

これらの熱分解性化合物は、単独で用いても良いし、2 種類以上を混合して用いても良い。

また、炭化水素等の溶媒や、有機ポリマーや無機物等の不活性固体で希釈したものを使用しても良い。

また、これらの熱分解性化合物の誘導体や、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、アセトンビロガロール樹脂等の公知のポリマーにこれらの熱分

【0041】

2 and 2' - azobis propane . 1, 1' - azo (methylethyl) diacetate , 2, 2' - azobis isobutane . 2, 2' - azobis -2- methyl methyl propionate , 4, 4' - azobis -4- cyano valeric acid . 2- (4 -methylphenyl azo) - 2 -methyl malonodinitrile . 1, 1' - azobis cyclohexane nitrile , 1, 1' - azobis -1- phenylethane . 4- nitrophenyl azo benzyl cyanoacetic acid ethyl . 1, 1' - azobis -1, 2- diphenylethane etc are desirable even among these.

【0042】

In addition, when azide compound is used as (B) thermal degradability compound a this way, especially it is desirable for thermal decomposition temperature to use azide compound of 70 deg C or greater .

【0043】

When decomposition temperature uses azo compound of 70 deg C or greater . when producing printing plate master plate , with heating, also decrease of azo compound residual amount in heat sensitive layer it is little. so-called it starts burning and inspection edition characteristic improved effect is difficult to decrease.

In addition, there are not either times when pot life of heat sensitive liquid becomes short.

In addition, case thermal decomposition temperature uses azide compound under 170 deg C, so-called it starts burning and inspection edition characteristic improved effect is difficult to decrease.

【0044】

thermal decomposition temperature for example p- azido benzaldehyde , 4, 4' - di azido chalcone , 2, 6-bis (4' - azido benzal) cyclohexanone , 2, 6-bis (4' - azido benzal) - 4 -methyl cyclohexanone , 1, 3- bis (4' - azido benzal) - 2 -propanone , 1, 3- bis (4' - azido benzal) acetone , 1, 3- bis (4' - azido benzal) - you can list 2 -propanone etc as azide compound under 70 deg C or greater 170 deg C.

【0045】

It is good using these thermal degradability compound , with alone and, mixing 2 kinds or more , it is good using.

In addition, it is good using those which are diluted with hydrocarbon or other solvent and organic polymer and inorganic substance or other inactivity solid .

In addition, also derivative of these thermal degradability compound and those which introduce these thermal degradability compound into polymer of novolak resin , Resol

解性化合物を導入したものも、使用可能である。

【0046】

これら熱分解性化合物の含有量は、全感熱層組成物に対して1~40重量%が好ましく、6~25重量%がより好ましい。

1重量%以上であれば、レーザー光を照射した場合の焼き出し検版性の向上効果が大きく、40重量%以下であれば印刷版の耐刷性が低下することもない。

【0047】

本発明における(C)熱硬化性の化合物とは、印刷版原版の感熱層中にあって、レーザー光照射の作用で直接あるいは間接的に熱硬化し得る性能を有している化合物群のことを言う。

【0048】

このような(C)熱硬化性の化合物としては、フェノール、クレゾール、キシレノールなどのフェノール類とホルムアルデヒドの縮合反応により得られるノボラック樹脂やレゾール樹脂、フェノール・フルフラール樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、不飽和ポリウレタン樹脂、ポリイミド前駆体などを挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。

【0049】

また、上記のごとく樹脂自体が反応するもの他に、反応性の官能基を有する化合物に熱反応性の架橋剤を添加した組成物も、(C)熱硬化性化合物として本発明に使用することが出来る。

【0050】

架橋剤としては架橋性を有する公知の多官能性化合物が挙げられ、多官能ブロックダイソシアネート、多官能エポキシ化合物、多官能アクリレート化合物、金属キレート化合物、多官能アルデヒド、多官能メルカプト化合物、多官能アルコキシシリル化合物、多官能アミン化合物、多官能カルボン酸、多官能ビニル化合物、多官能ジアゾニウム塩、多官能アジド化合物、ヒドラジンなどが挙げられる。

【0051】

これらの架橋剤は単独または2種以上を混合し

resin, acetone pyrogallol resin or other public knowledge, are usable.

【0046】

As for content of these thermal degradability compound, 1 - 40 weight % are desirable vis-a-vis all heat sensitive layer composition, 6 - 25 weight % are more desirable.

If it is 1 weight % or more, when laser light was irradiated it starts burning and inspection edition characteristic improved effect is large, they are 40 weight % or less, there are not either times when durability of printing plate decreases.

【0047】

compound of (C) thermosetting in this invention, it being in heat sensitive layer of the printing plate original, directly or means thing of group of compounds which has possessed performance which thermal curing it can do to indirect in action of laser light lighting.

【0048】

As compound of (C) thermosetting a this way, novolak resin and Resol resin, phenol * furfural resin, furan resin, unsaturated polyester, alkyd resin, urea resin, melamine resin, guanamine resin, epoxy resin, diallyl phthalate resin, unsaturated polyurethane resin, polyimide precursor etc which are acquired by condensation reaction of phenol, cresol, xylanol or other phenols and formaldehyde can belisted, but it is not something which is limited in these.

【0049】

As though it is a description above, to other than those where the resin itself reacts, can also composition which adds crosslinking agent of thermal reactivity to compound which possesses functional group of reactivity, use for this invention as (C) thermosetting compound.

【0050】

You can list polyfunctional compound of public knowledge which possesses cross-linking, as the crosslinking agent can list polyfunctional blocked isocyanate, polyfunctional epoxy compound, polyfunctional acrylate compound, metal chelate compound, polyfunctional aldehyde, polyfunctional mercapto compound, polyfunctional alkoxysilyl compound, polyfunctional amine compound, polyfunctional carboxylic acid, polyfunctional vinyl compound, polyfunctional diazonium salt, polyfunctional azide compound, hydrazine etc.

【0051】

These crosslinking agent mixing one or two kinds or more,

て使用することも可能である。

【0052】

また、上記架橋剤の反応を促進するために公知の触媒を添加してもよい。

【0053】

さらには、熱の作用で酸やアミンを発生する化合物と、発生した酸あるいはアミンの作用で硬化する化合物も本発明に使用することが出来る。

【0054】

このような熱硬化性化合物の中では、フェノール樹脂と金属キレート化合物の組み合わせが特に好ましい。

【0055】

このような(C)熱硬化性化合物の感熱層中に占める割合としては、全感熱層組成物の 10~95 重量%、さらには 30~70 重量%であることが好ましい。

熱硬化性化合物の量が 10 重量%以上であれば、感熱層の熱硬化による画線部感熱層の耐溶剤性の向上効果が大きい。

一方、95 重量%以下であれば、相対的に熱分解性化合物や光熱変換物質が少なくなることがなくレーザー光照射による画像形成性に問題を生じることもない。

【0056】

その他、感熱層中にはバインダーポリマーや界面活性剤、各種添加剤を含有してもよい。

【0057】

バインダーポリマーの具体例としては、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレートなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの単独重合体および共重合体、ポリスチレン、 α -メチルスチレン、ヒドロキシスチレンなどのスチレン系モノマーの単独重合体および共重合体、イソプレン、スチレン-ブタジエンなどの各種合成ゴム類、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニルなどのビニルエステル類の単独重合体および共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなどのポリオキシド類(ポリエーテル類)、ポリエステル類、ポリウレタン類、ポリアミド類、エチルセルロース、セルロースアセテートなどのセルロース誘導体類、フェノキシ樹脂、メチルペンテン

using are possible.

【0052】

In addition, it is possible to add catalyst of public knowledge in order to promote reaction of above-mentioned crosslinking agent.

【0053】

Furthermore, compound and occurs it can use also compound which harden acid or amine which generate acid and amine in action of heat in action for this invention.

【0054】

In thermosetting compound a this way, combination of phenolic resin and metal chelate compound especially is desirable.

【0055】

10 - 95 weight %, of all heat sensitive layer composition furthermore it is desirable as ratio which is occupied in heat sensitive layer of (C) thermosetting compound a this way, to be 30 - 70 weight %.

If quantity of thermosetting compound is 10 weight % or more, improved effect of solvent resistance of image line part heat sensitive layer is large with thermal curing of heat sensitive layer.

On one hand, if they are 95 weight % or less, there are not times when relatively thermal degradability compound and photothermal conversion substance decrease and there are not either times when with laser light lighting problem is caused in image forming property.

【0056】

In addition, it is possible to contain binder polymer and boundary surfactant, various additives in heat sensitive layer.

【0057】

As embodiment of binder polymer, homopolymer and copolymer, polystyrene, ;al of polymethylmethacrylate, poly butyl methacrylate or other acrylic acid ester, methacrylic acid ester -methylstyrene, hydroxystyrene or other styrenic monomer homopolymer and copolymer, isoprene, styrene -butadiene or other various synthetic rubber, homopolymer and copolymer, polyethylene oxide, polypropylene oxide or other polyoxide of polyvinyl acetate; vinyl chloride or other vinyl esters (polyethers), polyesters, polyurethanes, polyamide, ethyl cellulose, cellulose acetate or other cellulose derivative and phenoxy resin, methylpentene resin, poly para xylylene resin, polyphenylene sulfide resin etc are listed.

樹脂、ポリパラキシリレン樹脂、ポリフェニレンスルファイド樹脂などが挙げられる。

【0058】

これらのバインダーの含有量は、全感熱層組成物に対して 5~70 重量%が好ましく、10~50 重量%がより好ましい。

含有量を 5%以上とすれば耐刷性や塗液の塗工性に問題を生じず、70 重量%以下とすれば画像再現性に悪影響を与えることもない。

【0059】

上記の感熱層を形成するための組成物は、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ブタノール、アセチルアセトン等の適当な有機溶媒に溶解させることによって、組成物溶液として調製される。

【0060】

かかる組成物溶液を、基板上もしくは基板上に設けたプライマー層上に均一に塗布し、必要な温度で必要な時間加熱することにより有機溶媒が揮発し、さらに該組成物が熱硬化し、感熱層が形成される。

【0061】

感熱層の厚さは、被覆層にして $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であると、印刷版の耐刷性や、希釈溶剤を揮散し易く生産性に優れる点で好ましく、 $0.5 \sim 7 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0062】

このような感熱層を有する直描型平版印刷版原版にレーザー光が照射されると、感熱層表面においては、(A)光熱変換物質の働きで(B)熱分解性化合物が分解する。

その際、窒素、低分子化合物などのガスを発生する。

光熱変換物質や熱分解性化合物自体がレーザー光の作用で分解する場合もある。

また、その際、窒素、二酸化炭素などのガスを発生することが好ましい。

このような化合物の分解さらにはガスの作用で、シリコンゴム層と感熱層間の接着力が弱

【0058】

As for content of these binder, 5 - 70 weight % are desirable vis-a-vis all heat sensitive layer composition, 10 - 50 weight % are more desirable.

If content is designated as 5% or more, if it does not cause problem in coating property of durability and coating liquid and makes 70 weight % or less there are not either times when adverse effect is given to image reproducibility.

【0059】

composition in order to form above-mentioned heat sensitive layer is manufactured by fact that it melts in tetrahydrofuran, dimethylformamide, methylethyl ketone, methyl isobutyl ketone, butanol, acetylacetone or other suitable organic solvent, as composition solution.

【0060】

This composition solution, on primer layer which is provided on base sheet or on the base sheet application is done in uniform, organic solvent volatilization does by the required time heating with necessary temperature, furthermore said composition does the thermal curing, heat sensitive layer is formed.

【0061】

When they are $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ to coating layer, durability and dilution solvent of printing plate volatilization to do thickness of heat sensitive layer, it is desirable in point which is superior easily in productivity, $0.5 \sim 7 \text{ g/m}^2$ are more desirable.

【0062】

When laser light is irradiated to direct drawing type planographic printing plate original which possesses heat sensitive layer a this way, (B) thermal degradability compound disassembles in function of (A) photothermal conversion substance regarding heat sensitive layer surface.

At that occasion, nitrogen, low-molecular weight compound or other gas is generated.

When photothermal conversion substance and thermal degradability compound itself disassemble in action of laser light, it is.

In addition, at that occasion, it is desirable to generate nitrogen, carbon dioxide or other gas.

Disassembly of compound a this way furthermore in action of the gas, it can weaken adhesion strength between silicone

められる。

【0063】

本発明においては、熱分解性化合物としてアゾ化合物、ジアゾ系化合物およびアジド化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を用いたので、 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度の低エネルギーのレーザー光を照射した場合でも、効率良く熱分解性化合物の分解が起こり、目視により、レーザー光照射部と非照射部の区別が可能であり、いわゆる焼き出し検版性を有している。

【0064】

一方、レーザー光照射部の感熱層内部においては、(C)熱硬化性の化合物の硬化が進行する。

その結果、レーザー光照射部の感熱層の耐溶剤性が高められる。

【0065】

これらの結果、その後の現像処理によりレーザー光照射部の感熱層の極表面とシリコンゴム層のみが剥離された印刷版が得られる。

【0066】

このようにして得られた版においては、画線部感熱層の耐溶剤性は高く、残存しているため、微小網点の再現性やインキマイレージが良好であるというメリットを有する。

【0067】

本発明のインキ反撥層としては、ビニルアルコール類などからなる親水性層、アクリル酸やアクリル酸塩、スルホン酸やスルホン酸塩などを含む親水性層、特開平 8-282142 号公報、特開平 8-282144 号公報、特開平 8-292558 号公報、特開平 9-54425 号公報などで提案されている親水性膨潤層や、シリコンゴム層、フッ素化合物を含有する層などを用いることが出来るが、好ましくはシリコンゴム層である。

【0068】

シリコンゴム層としては、付加重合型のもの、縮合重合型のものいずれでも用いられる。

【0069】

付加重合型のシリコンゴム層を構成する成分

rubber layer and heat sensitive layer .

【0063】

Regarding to this invention, because it used compound of at least 1 kind which is chosen from azo compound, diazo compound and azide compound as thermal degradability compound, disassembly of thermal degradability compound happens efficiently even with when it irradiated the laser light of low energy of $150\text{ mJ}/\text{cm}^2$ extent. distinction of laser light irradiated part and the unirradiated part being possible with visual, so-called starts burning inspection edition characteristic has possessed.

【0064】

On one hand, hardening compound of (C) thermosetting advances regarding heat sensitive layer interior of laser light irradiated part .

As a result, it can raise solvent resistance of heat sensitive layer of laser light irradiated part .

【0065】

polar surface of heat sensitive layer of laser light irradiated part and printing plate where only silicone rubber layer is exfoliated are acquired these results, after that by development .

【0066】

Because solvent resistance of image line part heat sensitive layer is high regarding edition which it acquires this way, has remained, it possesses merit that the reproducibility and [inkimareeji] of minute net point are satisfactory.

【0067】

As ink repellent layer of this invention, it is possible to use hydrophilicity swelling layer which is proposed with hydrophilic layer, Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-282142 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-282144 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-292558 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-54425 disclosure etc which includes hydrophilic layer, acrylic acid and acrylate, sulfonic acid and sulfonate etc which consist of vinyl alcohols etc and layer etc which contains silicone rubber layer, fluorine compound, but it is a preferably silicone rubber layer .

【0068】

As silicone rubber layer, those of addition polymerization type. It is used with thing whichever of condensation polymerization types.

【0069】

vinyl group-containing poly dimethylsiloxane, SiH group

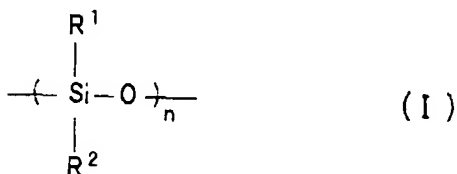
としては、ビニル基含有ポリジメチルシロキサン、SiH 基含有ポリシロキサン、さらには硬化速度を制御する目的で反応抑制剤、および硬化触媒を含む。

【0070】

ビニル基含有ポリジメチルシロキサンは、下記一般式(I)で表される構造を有し、分子末端および/もしくは主鎖中にビニル基を有するものである。

【0071】

【化 1】



(式中、nは2以上の整数、R¹、R²は炭素数1~50の置換あるいは非置換のアルキル基、炭素数2~50の置換あるいは非置換のアルケニル基、炭素数4~50の置換あるいは非置換のアリール基の群から選ばれる少なくとも1種であり、それぞれ同一であっても異なってもよい。)

式中の R¹、R² の全体の 50%以上がメチル基であることが、印刷版のインキ反撥性の面で好ましい。

【0072】

また、分子量としては数千~数十万のものが使用できるが、その取扱性や得られた印刷版のインキ反撥性、耐傷性などの観点から重量平均分子量1万~20万、さらには3万~15万のものをを用いることが好ましい。

【0073】

SiH 基含有ポリシロキサンとしては、分子鎖中、または末端に SiH 基を有するポリシロキサンを挙げることが出来、例えば下記一般式(II)~(V)で表されるような化合物を挙げることが出来る。

【0074】

【化 2】

content polysiloxane, furthermore reaction inhibitor, and curing catalyst are included with objective which controls curing rate configuration is done the silicone rubber layer of addition polymerization type as component which.

【0070】

It is something where vinyl group-containing polydimethylsiloxane has structure which is displayed with below-mentioned General Formula (I), possesses vinyl group in molecule end and/or main chain.

【0071】

[Chemical Formula 1]

(In Formula, as for n as for integer, R¹, R² of 2 or more with the at least 1 kind which is chosen from group of substituted or unsubstituted aryl group of substituted or unsubstituted alkenyl group, carbon number 4~50 of the substituted or unsubstituted alkyl group, carbon number 2~50 of carbon number 1~50, being same respectively, differing, it is possible to be.)

It is desirable in aspect of ink resilience of printing plate for 50% or more of entirety of R¹, R² in Formula to be methyl group.

【0072】

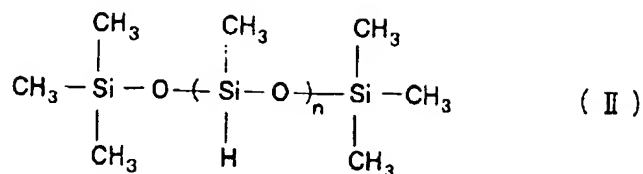
In addition, you can use those of several thousand ~several tens of thousands as molecular weight, but, the weight average molecular weight 10,000 ~200,000, furthermore it is desirable from handling property and ink resilience, scratch resistance or other viewpoint of the printing plate which is acquired to use thing 30,000 - 150,000.

【0073】

As SiH group content polysiloxane, it can list polysiloxane which possesses the SiH group in, or end molecular chain for example below-mentioned General Formula (II) -, kind of compound which is displayed with (V) it can list.

【0074】

[Chemical Formula 2]

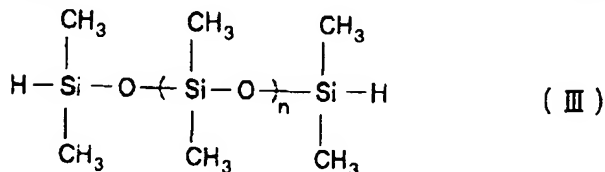


[0075]

[0075]

[化 3]

[Chemical Formula 3]

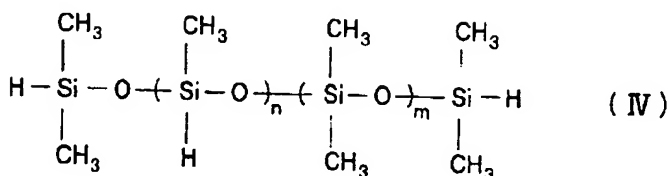


[0076]

[0076]

[化 4]

[Chemical Formula 4]



(式(II)~(IV)中、n は 1 以上の整数。m は 1 以上の整数である。)

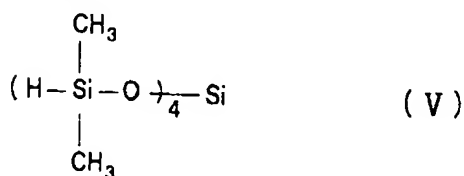
(Formula (II) - in (IV), as for n as for integer . m of 1 or more it is a integer of 1 or more .)

[0077]

[0077]

[化 5]

[Chemical Formula 5]



[0078]

[0078]

SiH 基を有する化合物中における SiH 基の量としては、2 個以上、さらには 3 個以上であることが好ましい。

2 or more , furthermore it is desirable as quantity of SiH group in in compound which possesses SiH group , to be 3 or more .

[0079]

[0079]

SiH 基を有する化合物の添加量としては、シリコンゴム層全組成物の 3~20 重量%であることが好ましく、さらに好ましくは 5~15 重量%である。

It is desirable to be 3 - 20 weight % of silicone rubber layer total composition as addition quantity of the compound which possesses SiH group , furthermore it is a preferably 5~15weight %.

[0080]

ポリジメチルシロキサンとの量比ということで言えば、SiH 基/ポリジメチルシロキサンの炭素炭素二重結合のモル比が 1.5~30 であることが好ましく、さらに好ましくは 10~20 である。

このモル比が 1.5 未満である場合には、シリコーンゴム層の硬化が不足する場合があります、逆に 30 よりも大きい場合にはゴムの物性がもろくなり、印刷版の耐傷性などに悪影響を与え易くなるためである。

[0081]

反応抑制剤としては、含窒素化合物、リン系化合物、不飽和アルコールなどが挙げられるが、アセチレン基含有のアルコール、含窒素化合物などが好ましく用いられる。

[0082]

反応抑制剤の好ましい添加量としては、シリコーンゴム組成物中の 0.01~10 重量%、さらに好ましくは 1~5 重量%である。

[0083]

硬化触媒としては、III 族遷移金属化合物、好ましくは、白金化合物であり、具体的には白金単体、塩化白金、塩化白金酸、オレフィン配位白金、白金のアルコール変性錯体、白金のメチルビニルポリシロキサン錯体などを一例として挙げる事が出来る。

[0084]

このような硬化触媒の量は、シリコーンゴム層中に固形分として 0.01~20 重量%、好ましくは 0.1~10 重量%である。

添加する触媒量が 0.01 重量%以上であればシリコーンゴム層の硬化が充分となり、さらに感熱層との接着性に問題を生じることもない。

他方 20 重量%以下であればシリコーンゴム層溶液のポットライフに悪影響をもたらすこともない。

シリコーンゴム層組成物における白金などの金属の量で言えば、10~1000ppm、好ましくは 100~500ppm である。

[0085]

また、これらの組成物の他に、縮合型シリコーンゴム層の組成物である水酸基含有オルガノポリシロキサンや加水分解性官能基含有シラン(もしくはシロキサン)、ゴム強度を向上させる目的

[0080]

If you refer to notion that where you say of poly dimethylsiloxane weight ratio ,mole ratio of carbon-carbon double bond of SiH group /poly dimethylsiloxane 1.5 - 30 being is desirable,furthermore it is a preferably 10~20.

When this mole ratio is under 1.5, there are times when hardening silicone rubber layer becomes insufficient, because when conversely it is large incomparison with 30, property of rubber becomes brittle, is likelyto give adverse effect to scratch resistance etc of printing plate is.

[0081]

As reaction inhibitor , you can list nitrogen-containing compound , phosphorus type compound , unsaturated alcohol etc, but it can use alcohol , nitrogen-containing compound etc of acetylene group content desirably.

[0082]

0.01 - 10 weight % , in silicone rubber composition furthermore it is a preferably 1~5weight % as addition quantity where reaction inhibitor is desirable.

[0083]

As curing catalyst , with Group III transition metal compound , preferably , platinum compound , concretely you can list methyl vinyl polysiloxane complex etc of alcohol modification complex , platinum of platinum unit , platinum chloride , chloroplatinic acid , olefin coordination platinum , platinum as one example .

[0084]

Quantity of curing catalyst a this way is 0.01 - 20 weight % , preferably 0.1 ~10weight % in silicone rubber layer as solid component .

If catalyst amount which it adds is 0.01 weight % or more , hardening silicone rubber layer becomes satisfactory , furthermore are not either times when problem is causedin adhesiveness of heat sensitive layer .

If it is a other 20weight % or less , there are not either times when adverse effect is broughtto pot life of silicone rubber layer solution .

If you refer to quantity of platinum or other metal in in silicone rubber layer composition , they are 10- 1000 ppm , preferably 100~500ppm .

[0085]

In addition, hydroxy group-containing organopolysiloxane and hydrolyzable functional group-containing silane which are a composition of condensation type silicone rubber layer (Or siloxane) , rubber strength with objective which improves

でシリカなどの公知の充填剤、接着性を向上させる目的で公知のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤などを含有してもよい。

シランカップリング剤としては、アルコキシシラン類、アセトキシシラン類、ケトキシミンシラン類などが好ましく、特にビニル基を有するものや、ケトキシミンシラン類が好ましい。

【0086】

また、縮合重合型のシリコンゴム層を構成する成分としては、水酸基含有ポリジメチルシロキサン、架橋剤(脱酢酸型、脱オキシム型、脱アルコール型、脱アミン型、脱アセトン型、脱アミド型、脱アミノキシ型など)、および硬化触媒を含む。

【0087】

水酸基含有ポリジメチルシロキサンも、上記一般式(I)で表される構造を有する。

水酸基は分子末端および/もしくは主鎖中に位置することが出来るが、好ましく用いられるものは分子末端に水酸基を有するものである。

【0088】

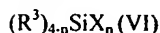
一般式(I)中の R^1 、 R^2 については、同様に全体の 50%以上がメチル基であることが、印刷版のインキ反撥性の面で好ましい。

分子量としては数千~数十万のものが使用できるが、その取扱性や得られた印刷版のインキ反撥性、耐傷性などの観点から重量平均分子量 1万~20万、さらには 3万~15万のものをを用いることが好ましい。

【0089】

縮合重合型のシリコンゴム層で用いられる架橋剤としては、下記一般式(VI)で表される、アセトキシシラン類、アルコキシシラン類、ケトキシミンシラン類、アリロキシシラン類などを挙げることが出来る。

【0090】



(式中、 n は 2~4 の整数。 R^3 は炭素数 1 以上の置換もしくは非置換のアルキル基、アルケニル

filler, adhesiveness of silica or other public knowledge it is possible to other than these composition, to contain silane coupling agent, titanate coupling agent, aluminum coupling agent etc of the public knowledge with objective which improves.

As silane coupling agent, those where alkoxy silane, acetoxysilane and [ketokishiminshiran] etc are desirable, possess especially vinyl group. [ketokishiminshiran] are desirable.

【0086】

In addition, hydroxy group-containing poly dimethylsiloxane, crosslinking agent (Such as acetic acid removal type, deoxygenation type, alcohol elimination type, deamination type, deviation from acetone type, deamidation type and deamination ** type), and curing catalyst is included configuration is done silicone rubber layer of condensation polymerization type as component which.

【0087】

Also hydroxy group-containing poly dimethylsiloxane, has structure which is displayed with the above-mentioned General Formula (I).

To be to position in molecule end and/or main chain it can turn hydroxy group, but those which are used desirably are something which possesses hydroxy group in the molecule end.

【0088】

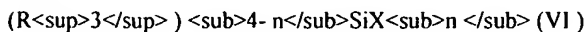
Concerning $R^{¹}$, $R^{²}$ in General Formula (I), it is desirable in aspect of ink resilience of printing plate for 50% or more of entirety to be methyl group in same way.

You can use those of several thousand ~ several tens of thousands as molecular weight, but weight average molecular weight 10,000 ~ 200,000, furthermore it is desirable from handling property and ink resilience, scratch resistance or other viewpoint of printing plate which is acquired to use thing 30,000 - 150,000.

【0089】

It is displayed with below-mentioned General Formula (VI) as crosslinking agent which is used with silicone rubber layer of condensation polymerization type, acetoxysilane, alkoxy silane, [ketokishiminshiran] and the allyloxy silanes etc can be listed.

【0090】



(In Formula, as for n as for integer, $R^{³}$ 2 - 4 substituted or unsubstituted alkyl group, alkenyl group, aryl

基、アリール基、またはこれらの組み合わせられた基を示す。X はハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシミン基、アミノオキシ基、アミド基、アルケニルオキシ基から選ばれる官能基である。）

また、加水分解性基の数 n は 3 または 4 であることが好ましい。

【0091】

具体的な化合物としては、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、ビニルメチルビス(メチルエチルケトキシミン)シラン、メチルトリ(メチルエチルケトキシミン)シラン、ビニルトリ(メチルエチルケトキシミン)シラン、テトラ(メチルエチルケトキシミン)シラン、ジイソプロペノキシジメチルシラン、トリイソプロペノキシメチルシラン、テトラアリロキシシラン、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0092】

これらの中では、シリコーンゴム層の硬化速度、取扱い性などの観点から、アセトキシシラン類、ケトキシミンシラン類が好ましい。

【0093】

一般式(VI)で表される架橋剤の添加量としては、シリコーンゴム層全組成物の 1.5~20 重量%であることが好ましく、3~10 重量%がさらに好ましい。

【0094】

ポリジメチルシロキサンとの量比ということで言えば、官能基/ポリジメチルシロキサンの水酸基のモル比が 1.5~10.0 であることが好ましい。

このモル比が 1.5 以上であれば、シリコーンゴム層溶液のゲル化が起こりにくく、逆に 10.0 以下であればゴムの物性がもろくなることもなく、印刷版の耐傷性などに悪影響を与えない。

【0095】

硬化触媒としては、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸などの有機カルボン酸、トルエンスルホン

group, of the carbon number 1 or more or basis where these are combined is shown. X halogen atom, alkoxy group, acyloxy group, [ketokishimin] is functional group which is chosen from basis and the aminooxy group, amide group, alkenyl oxy group.)

In addition, as for several n of hydrolyzable group it is desirable to be 3 or 4.

【0091】

As exemplary compound, you can list methyl triacetoxysilane, ethyl triacetoxysilane, vinyl triacetoxysilane, methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, ethyl trimethoxysilane, ethyl triethoxysilane, tetraethoxysilane, tetrapropoxy silane, vinyl trimethoxysilane, vinyl triphenoxy silane, vinyl triethoxysilane, allyl triethoxysilane, vinyl tri isopropoxy silane, vinyl tris isopropenoxysilane, vinyl methyl bis ([mechiruechiruketokishimin]) silane, methyl tri ([mechiruechiruketokishimin]) silane, vinyl tri ([mechiruechiruketokishimin]) silane, tetra ([mechiruechiruketokishimin]) silane, diisopropenoxysilane, triisopropenoxymethylsilane, tetra allyloxy silane, etc, but it is not something which is limited in these.

【0092】

Among these, from curing rate, handling property or other viewpoint of silicone rubber layer, acetoxysilane and [ketokishiminshiran] are desirable.

【0093】

It is desirable to be 1.5 - 20 weight % of silicone rubber layer total composition as addition quantity of the crosslinking agent which is displayed with General Formula (VI), 3 - 10 weight % furthermore are desirable.

【0094】

If you refer to notion that where you say of polydimethylsiloxane proportion, mole ratio of hydroxy group of functional group /poly dimethylsiloxane 1.5 - 10.0 being is desirable.

If this mole ratio is 1.5 or greater, gelation of silicone rubber layer solution is difficult to happen, is 10.0 or below conversely, adverse effect is not given to scratch resistance etc of printing plate without either property of rubber becoming brittle.

【0095】

As curing catalyst, acetic acid, propanoic acid, maleic acid or other organic carboxylic acid, toluene sulfonic acid, boric

酸、ホウ酸等の酸類、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等のアルカリ、アミン、およびチタンテトラプロポキシド、チタンテトラブトキシドなどの金属アルコキシド、鉄アセチルアセトナート、チタンアセチルアセトナートジプロポキシドなどの金属ジケテネート、金属の有機酸塩などを挙げることが出来る。

【0096】

これらのの中では、金属の有機酸塩を添加することが好ましく、特に錫、鉛、亜鉛、鉄、コバルト、カルシウム、マンガンから選ばれる金属の有機酸塩であることが好ましい。

このような化合物の具体例の一部としては、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸亜鉛、オクチル酸鉄などを挙げることが出来る。

【0097】

このような硬化触媒の量は、シリコーンゴム層中に固形分として 0.01~20 重量%、0.1~10 重量%であることが好ましい。

添加する触媒量が 0.01 重量%以上であればシリコーンゴム層の硬化が充分となり、さらに感熱層との接着性に問題を生じることもない。

他方 20 重量%以下であればシリコーンゴム層溶液のポットライフに悪影響をもたらすこともない。

【0098】

また、これらの組成物の他に、ゴム強度を向上させる目的でシリカなどの公知の充填剤、さらには公知のシランカップリング剤を含有してもよい。

【0099】

これらシリコーンゴム層の膜厚は 0.5~20g/m² が好ましく、1~4g/m² がさらに好ましい。

膜厚が 0.5g/m² 以上であれば印刷版のインキ反撥性や耐傷性、耐刷性が低下することがなく、20g/m² 以上であれば経済的見地から有利であるばかりでなく、現像性、インキマイレージが悪くなるという問題もない。

【0100】

本発明の直描型平版印刷版原版において、基板と感熱層、感熱層とシリコーンゴム層との接着は、画像再現性、耐刷力などの基本的な版

acid or other acid, potassium hydroxide, sodium hydroxide, lithium hydroxide or other alkali, amine, and titanium tetra propoxide, titanium tetra butoxide or other metal alkoxide, iron acetoacetate, titanium acetoacetate di propoxide or other metal [jiketeneeto], organic acid salt etc of metal can be listed.

【0096】

In these, it is desirable to add organic acid salt of metal, it is desirable to be a organic acid salt of metal which is chosen from the especially tin, lead, zinc, iron, cobalt, calcium, manganese.

dibutyl tin diacetate, dibutyl tin dioctate, dibutyl tin dilaurate, zinc octanoate, iron octanoate etc can be listed as portion of embodiment of compound a this way.

【0097】

As for quantity of curing catalyst a this way, it is desirable in the silicone rubber layer to be 0.01 - 20 weight %, 0.1 ~ 10weight % as solid component.

If catalyst amount which it adds is 0.01 weight % or more, hardening silicone rubber layer becomes satisfactory, furthermore are not either times when problem is caused in adhesiveness of heat sensitive layer.

If it is a other 20weight % or less, there are not either times when adverse effect is brought to pot life of silicone rubber layer solution.

【0098】

In addition, rubber strength filler, of silica or other public knowledge furthermore it is possible to other than these composition, to contain silane coupling agent of public knowledge with objective which improves.

【0099】

membrane thickness of these silicone rubber layer 0.5 - 20 g/m² is desirable, 1 - 4 g/m² furthermore are desirable.

If membrane thickness is 0.5 g/m² or more, there is not a ink resilience of printing plate and times when scratch resistance, durability decreases, if they are 20 g/m² or more, not only it is profitable from economical viewpoint, there is not either a problem that developing behavior, [inkimareeji] becomes bad.

【0100】

In direct drawing type planographic printing plate original of this invention, because of base sheet and the gluing of heat sensitive layer, heat sensitive layer and silicone rubber layer

性能にとって非常に重要であるので、必要に応じて各層間に接着層を設けたり、各層に接着性成分を添加したりすることが可能である。

特に耐刷力、版の保存安定性などの点から、基板と感熱層の間にプライマー層を設けるのが好ましい。

【0101】

直描型平版印刷版原版には、インキ反撥層を保護する目的で保護フィルムをラミネートするかあるいは保護層を形成してもよい。

【0102】

保護フィルムとしてはポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルムなどが挙げられる。

【0103】

本発明の直描型平版印刷版原版は、例えば次のようにして製造される。

まず基板の上に、リバースロールコーター、エアナイフコーター、メーヤバーコーターなどの通常のコーター、あるいはホエラのような回転塗布装置を用い、感熱層組成物溶液を塗布、乾燥及び必要に応じて熱キュアし、感熱層を作製する。

必要ならば、基板と感熱層の間に、同様な方法でプライマー層を作製してもよい。

この感熱層の上に、シリコーンゴム組成物溶液を、同様の方法で塗布し、乾燥及び必要に応じて熱キュアし、シリコーンゴム層を作製する。

最後に必要ならば保護フィルムを設ける。

【0104】

この際、感熱液を調製する釜、感熱液用の送液ライン、感熱液用のコーターなどの材質は、ステンレス製、テフロン(登録商標)製、ポリエチレン製、ガラス製のものをを用いることが好ましい。

さらに、取り扱いなどの点から、釜としてはステンレス製、送液ラインとしてはステンレス製もしくはテフロン製もしくはポリエチレン製のものが好ましい。

【0105】

is important in unusual for the image reproducibility , resistance issue power or other group main edition performance , it is possible to provide adhesive layer in according to need each interlayer , to add adhesiveness component to each layer .

Especially resistance issue power, from storage stability or other point of edition, it is desirable to provide primer layer between base sheet and heat sensitive layer .

【0101】

In direct drawing type planographic printing plate original , it laminates protective film is possible to form protective layer with objective which protects ink repellent layer .

【0102】

You can list polyester film , polypropylene film , poly vinyl alcohol film , ethylene vinyl acetate copolymer saponate film , poly vinylidene chloride film etc as protective film .

【0103】

direct drawing type planographic printing plate original of this invention is produced for example following way.

First on base sheet , heat sensitive layer composition solution application , drying and according to need thermal cure is done making use of spin coating equipment a reverse roll coater , air knife coater , [meeyabaakootaa] or other conventional coater , or like [hoera] , the heat sensitive layer is produced.

If it is necessary, between base sheet and heat sensitive layer , it is good producing primer layer with same method .

On this heat sensitive layer , application it does silicone rubber composition solution , with similar method , drying and according to need thermal cure does, produces silicone rubber layer .

If it is necessary lastly, protective film is provided.

【0104】

this occasion, as for coater or other material for liquid transport line , heat sensitive liquid for kettle , heat sensitive liquid which manufactures heat sensitive liquid , stainless steel , Teflon (registered trademark) make, it is desirable to use those of polyethylene , glass .

Furthermore, things such as stainless steel or Teflon or polyethylene is desirable as stainless steel , liquid transport line from handling or other point, as kettle .

【0105】

その他の材質のものをを用いた場合には、感熱液のポットライフが短くなったり、作製した直描型平版印刷版原版の焼き出し検版性が若干低下したりすることがある。

[0106]

このようにして得られた直描型平版印刷版原版は、保護フィルムがある場合には保護フィルムを剥離してからあるいは保護フィルム上から、保護フィルムが無い場合にはそのまま、レーザー光で画像状に露光される。

[0107]

本発明の製版露光工程で用いられるレーザー光源としては、発光波長領域が 300nm~1500nm の範囲にあるものが用いられるが、これらの中でも近赤外領域付近に発光波長領域が存在する半導体レーザーや YAG レーザーが好ましく用いられる。

[0108]

具体的には、明室での版材の取扱い性などの観点から、780nm、830nm、1064nm の波長のレーザー光が製版に好ましく用いられる。

[0109]

レーザー光照射後の原版は、保護フィルムがある場合においては剥いでから、水または有機溶剤の存在下もしくは非存在下での摩擦処理により現像がなされる。

[0110]

摩擦処理は、現像液を含浸した不織布、脱脂綿、布、スポンジ等で版面を拭き取ることによって、あるいは下記の現像液で版面を前処理した後に水道水などをシャワーしながら回転ブラシで擦ることによって行うことができる。

[0111]

現像処理を行う場合に使用される現像液としては、例えば、水や水に界面活性剤を添加したもの、さらには水にアルコールやケトン、エステル、カルボン酸などの極性溶媒を添加したものや、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類などの少なくとも 1 種類からなる溶媒に極性溶媒を少なくとも 1 種類添加したもの、あるいは極性溶媒が用いられる。

[0112]

When those of other material are used, direct drawing type planographic printing plate original where the pot life of heat sensitive liquid becomes short, produces it starts burning and there are times when inspection edition characteristic decreases somewhat.

[0106]

After direct drawing type planographic printing plate original which it acquires this way peeling off, when there is a protective film, protective film when or from on protective film, there is not a protective film, that way, it is exposed to image with laser light.

[0107]

It can use those which for range of 300 nm ~ 1500nm have light emitting wavelength region as laser light source which is used with photoengraving exposure step of this invention, but it can use semiconductor laser and YAG laser where light emitting wavelength region exists in near infrared region vicinity desirably even among these.

[0108]

Concretely, from handling property or other viewpoint of plate material with lighted room, it can use for photoengraving laser light of wavelength of 780 nm, 830nm, 1064nm desirably.

[0109]

After as for original after laser light irradiating, when there is a protective film, putting tearing off, you can do under existing of water or organic solvent or under absence development with friction treatment.

[0110]

While by fact that printing plate surface is wiped off with such as nonwoven fabric, absorbent cotton, fabric, sponge which impregnates developer, or pretreatment after doing printing plate surface, the shower doing tap water etc with below-mentioned developer to do by the fact that it rubs with rotating brush it is possible friction treatment.

[0111]

When development is done, those which add boundary surfactant to the for example water and water as developer which is used. Furthermore those which add alcohol and ketone, ester, carboxylic acid or other polar solvent in water. In solvent which consists of aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons or other at least 1 kind those which polar solvent the at least 1 kind are added. Or it can use polar solvent.

[0112]

また、上記の現像液組成には、公知の界面活性剤を添加することも自由に行われる。

さらにアルカリ剤、例えば炭酸ナトリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジグリコールアミン、モノグリコールアミン、ケイ酸ナトリウム、水酸化カリウム、ホウ酸ナトリウムなどを添加することもできる。

[0113]

これらの中では、水あるいは水に界面活性剤を添加したものが好ましい。

[0114]

現像方法としては、手による現像でも、公知の現像装置による現像でも良いが、前処理部と現像部がこの順に設けられている現像装置を用いるのが好ましい。

[0115]

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0116]

【実施例 1】厚さ 0.24mm の脱脂したアルミ板上に下記のプライマー組成物をバーコーターを用いて塗布し、200 deg C で、2 分間熱処理し、3g/m² のプライマー層を設けた。

(a) エポキシ・フェノール樹脂“カンコート” 90T-25-3094(関西ペイント(株)製):15 重量部

(b) ジメチルホルムアミド:85 重量部

続いてこのプライマー層の上に、下記の感熱層組成物をバーコーターを用いて塗布し、130 deg C で 1.5 分間熱処理し、1.0g/m² の感熱層を設けた。

[0117]

(a) “KAYASORB”IR-820B(日本化薬(株)製、色素((A)光熱変換物質)):10 重量部

(b) “ナーセムチタン”(日本化学産業(株)製):10 重量部

(c) “スミライトレジン”PR50622(フェノールノボラック樹脂、住友デュレズ(株)製、(C)熱硬化性化合物):70 重量部

In addition, also adding publicly known surfactant is done freely in the above-mentioned developer composition.

Furthermore it is possible also to add alkali agent, for example sodium carbonate, monoethanolamine, diethanolamine, diglycol amine, monoglycol amine, sodium silicate, potassium hydroxide, sodium borate etc.

[0113]

Among these, those which add boundary surfactant to water or the water are desirable.

[0114]

As developing method, by hand with development and with developing apparatus of the public knowledge it is good with development, but it is desirable to use the developing apparatus where pretreatment part and developing part are provided in this order.

[0115]

[Working Example(s)]

Below, this invention furthermore is explained in detail with Working Example, but this invention is not limited in these.

[0116]

degreasing of [Working Example 1] thickness 0.24mm application it did below-mentioned primer composition on aluminum sheet which is done making use of bar coater, with 200 deg C, 2 min thermal processing did, provided primer layer of 3 g/m².

(a) epoxy *phenolic resin *can coating *90T-25-3094 (Kansai Paint Co. Ltd. (DB 69-057-2714) make): 15 parts by weight

(b) dimethylformamide :85 parts by weight

Consequently on this primer layer, application it did below-mentioned heat sensitive layer composition making use of bar coater, 1.5 min thermal processing did with 130 deg C, provided the heat sensitive layer of 1.0 g/m².

[0117]

(a) "KAYASORB"IR-820B (Nippon Kayaku Co. Ltd. (DB 69-054-7468) make, dye (A) photothermal conversion substance): 10 parts by weight

(b) "Nacem titanium" (Nippon Kagaku Sangyo, K.K. (DB 70-199-4394) make): 10 parts by weight

(c) "Sumilite Resin" *PR50622 (phenol novolak resin, Sumitomo Durez Co. Ltd. (DN 69-084-7074) make, (C) thermosetting compound): 70 parts by weight

(d)2,2'-アゾビスプロパン(活性化エネルギー=171.1KJ・mol⁻¹、(B)熱分解性化合物):3 重量部

(e)テトラヒドロフラン:550 重量部

(f)ジメチルホルムアミド:350 重量部

次いで、下記シリコーンゴム層を乾燥膜厚 2.0 μm、乾燥条件は 120 deg C × 1 分間として塗設した。

【0118】

(a) α, ω-ジビニルポリジメチルシロキサン(分子量約 60,000):100 重量部

(b) "HMS-501" (チッソ(株)製 両末端メチル(メチルハイドロジェンシロキサン)(ジメチルシロキサン)共重合体 SiH 基数/分子量=0.69mol/g):7 重量部

(c) "BY24-808" (東レダウコーニングシリコーン(株)製、反応抑制剤):3 重量部

(d) "SRX-212" (東レダウコーニングシリコーン(株)製、白金触媒):5 重量部

(e) ビニルトリ(メチルエチルケトオキシム)シラン:3 重量部

(f) "アイソパー" E (エッソ化学(株)製):1000 重量部

上記のようにして得られた積層板に、厚さ 8 μm のポリプロピレンフィルム "トレファン" BO (東レ(株)製)をカレンダーローラーを用いてラミネートし、直描型水なし平版印刷版原版を得た。

【0119】

保護フィルムを剥離後、この印刷版原版を FX400-AP (製版機、東レエンジニアリング(株)製)に装着し、半導体レーザー(波長 830nm、ビーム直径 20 μm)を用いて露光時間 10 μs で照射エネルギー 150mJ/cm²、200mJ/cm²、350mJ/cm²で露光を行った。

【0120】

露光後の印刷版は、照射エネルギー 200mJ/cm²、350mJ/cm² の場合には、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっており、レーザー光照射の作用で、色素の分解が起こったことを示唆していた。

照射エネルギー 150mJ/cm² の場合には、レーザー光を照射した部分の感熱層のうち、約 50%が白色になっており、残りの 50%はレーザー光を

(d) 2 and 2' -azobis propane (activating energy =171.1KJ* mol⁻¹), (B) thermal degradability compound): 3 parts by weight

(c) tetrahydrofuran :550parts by weight

(f) dimethylformamide :350parts by weight

Next, below-mentioned silicone rubber layer dry film thickness 2.0;μm, drying condition coating did as 120 deg CX 1 minute .

【0118】

(a) α,ω-divinyl poly dimethylsiloxane (molecular weight approximately 60 and 000): 100 parts by weight

(b) "HMS-501" (Chisso Corp. (DB 69-064-2582) make both ends methyl (methyl hydrogen siloxane) (dimethylsiloxane) copolymer SiH group several per molecule quantitative = 0.69 mol/g): 7 parts by weight

(c) "BY24-808" (Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DB 69-066-9486) make, reaction inhibitor): 3 parts by weight

(d) "SRX-212" (Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DB 69-066-9486) make, platinum catalyst): 5 parts by weight

(e) vinyl tri (methylethyl ketooxime) silane :3 parts by weight

(f) "Isopar *E (Esso chemistry Ltd. make): 1000 parts by weight

In laminated board which it acquires as description above, polypropylene film *Torephan *BO (Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422) make) of thickness 8;μm was laminated making use of calendaring roller, direct drawing type waterless planographic printing plate original was acquired.

【0119】

protective film after exfoliating, it mounted this printing plate original in FX400-AP (photoengraving machine, Toray Engineering Co., Ltd. make), with exposure time 10;μs it exposed with illumination energy 150mJ/cm², 200mJ/cm², 350mJ/cm² making use of the semiconductor laser (wavelength 830nm, beam diameter 20;μm).

【0120】

printing plate after exposing, in case of illumination energy 200mJ/cm², 350mJ/cm², only heat sensitive layer of the laser light irradiated part in specific had become white, in action of laser light lighting, suggested that disassembly of dye happens.

In case of illumination energy 150mJ/cm², among heat sensitive layer of portion which irradiated laser light, approximately 50% had become white, remaining

照射したにもかかわらず変色していなかったが
焼きだし検版性としては十分なレベルを有して
いた。

【0121】

続いて、東レ(株)製自動現像装置 TWL-860KII
により現像を行ったところ、いずれの照射エネル
ギーにおいても、レーザー光が照射された部分
のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし
平版が得られた。

【0122】

現像の際、前処理液としては東レ(株)製“NP-1”
を、現像液としては水を用いた。

【0123】

この実施例においては、“KAYASORB”
IR-820B が光熱変換物質として働くと同時に、
分解性の化合物としても働いていると考えられ
る。

一方、“ナーセムチタン”と“スミライトレジン”
PR50622(フェノールノボラック樹脂)の混合物は
熱硬化性の化合物として働いていると考えられ
る。

【0124】

さらに、得られた刷版を枚葉オフセット印刷機
「HAMADA RS34L」(ハマダ印刷機械(株)製)に
取り付け、水なし平版用インキ(ドライオカラー
NSI、藍、大日本インキ化学工業(株)製)を使用
して上質紙(62.5kg/菊)に印刷したところ、いず
れの照射エネルギーにおいても、1%-99%までの
網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0125】

[実施例2]実施例1において感熱層組成物中の
(B)熱分解性化合物である 2,2'-アゾビスプロパ
ンの使用量を 3 重量部から 10 重量部に増量し
た以外は、実施例1と同様な方法で印刷版原版
を作製した。

【0126】

実施例1と同様にレーザー光照射を行ったところ、
露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギー
においても、レーザー光照射部の感熱層のみ
特異的に白色になっていた。

50%irradiated laser light in spite discoloration had not done
of, but it started burning, as inspection edition characteristic
satisfactory level it had possessed.

【0121】

Consequently, when you developed Toray Industries Inc. (DB
69-053-5422) make with automatic developing apparatus
TWL-860KII, regarding whichever illumination energy .
waterless planographic of negative type where silicone rubber
layer of portion where laser light was irradiated is removed
acquired.

【0122】

Case of development, water was used Toray Industries Inc.
(DB 69-053-5422) make with the "NP-1" , as
developer as preprocessing solution .

【0123】

Regarding this Working Example , when "KAYASORB*IR
-820B it works as photothermal conversion
substance ,simultaneously, as compound of decomposition it
is thought that it works.

On one hand, blend of "Nacem titanium * and "Sumilite Resin
*PR50622 (phenol novolak resin) is thought that it works as
compound of thermosetting .

【0124】

Furthermore, machine plate which is acquired was installed in
the leaf offset printing machine "HAMADA RS34L "
(Hamada printing press Ltd. make), ink ([doraikaraa] NSI,
cyan , Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB
69-057-4512) make) for waterless planographic was used and
when it prints in high quality paper (62.5 kg /
chrysanthemum), regarding whichever illumination energy ,
faithfully printed matter which reproduction is done acquired
grid point image up to 1% - 99%.

【0125】

amount used of 2 and 2 ' -azobis propane which are a
(B) thermal degradability compound in heat sensitive layer
composition in the [Working Example 2] Working Example 1
from 3 parts by weight in 10 parts by weight increased weight
other than doing, the printing plate original was produced
with Working Example 1 and same method .

【0126】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser
light , printing plate after exposing regarding whichever
illumination energy , only heat sensitive layer of laser light
irradiated part in the specific had become white .

【0127】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0128】

[実施例 3] 実施例 1 において感熱層組成物中の (B) 熱分解性化合物である 2,2'-アゾビスプロパンの使用量を 3 重量部から 20 重量部に増量した以外は、実施例 1 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

【0129】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

【0130】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0131】

[実施例 4] 実施例 1 において感熱層組成物中の (B) 熱分解性化合物である 2,2'-アゾビスプロパンの代わりに、1,1'-アゾ(メチルエチル)ジアセテート(活性化エネルギー:207KJ・mol⁻¹)を使用した以外は、実施例 1 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

【0132】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、照射エネルギー 200mJ/cm²、350mJ/cm² の場合には、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

【0127】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy, waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0128】

amount used of 2 and 2' -azobis propane which are a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in the [Working Example 3] Working Example 1 from 3 parts by weight in 20 parts by weight increased weight other than doing, the printing plate original was produced with Working Example 1 and same method.

【0129】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light, printing plate after exposing regarding whichever illumination energy, only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white.

【0130】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy, waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0131】

Other than using 1 and 1' -azo (methylethyl) diacetate (activating energy: 207KJ・mol⁻¹) in place of 2 and 2' -azobis propane which are a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 4] Working Example 1, printing plate original was produced with Working Example 1 and same method.

【0132】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light, printing plate after exposing, in case of illumination energy 200mJ/cm², 350mJ/cm², only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white.

照射エネルギー150mJ/cm² の場合には、レーザー光を照射した部分の感熱層のうち、約 50%が白色になっており、残りの 50%はレーザー光を照射したにもかかわらず変色していなかったが、焼きたし検版性としては十分なレベルを有していた。

【0133】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0134】

[実施例 5] 実施例 4 において感熱層組成物中の (B) 熱分解性化合物である 1,1'-アゾ(メチルエチル)ジアセテートの使用量を 3 重量部から 10 重量部に増量した以外は、実施例 4 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

【0135】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

【0136】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0137】

[実施例 6] 実施例 4 において感熱層組成物中の (B) 熱分解性化合物である 1,1'-アゾ(メチルエチル)ジアセテートの使用量を 3 重量部から 20 重量部に増量した以外は、実施例 4 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

In case of illumination energy 150mJ/cm², among heat sensitive layer of portion which irradiated laser light, approximately 50% had become white, remaining 50% irradiated laser light in spite discoloration had not done of, but it started burning, as inspection edition characteristic satisfactory level it had possessed.

【0133】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy, waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0134】

amount used of 1 and 1' - azo (methylethyl) diacetate which is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 5] Working Example 4 from 3 parts by weight in 10 parts by weight increased weight other than doing, printing plate original was produced with Working Example 4 and same method.

【0135】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light, printing plate after exposing regarding whichever illumination energy, only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white.

【0136】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy, waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0137】

amount used of 1 and 1' - azo (methylethyl) diacetate which is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 6] Working Example 4 from 3 parts by weight in 20 parts by weight increased weight other than doing, printing plate original was produced with Working Example 4 and same

[0138]

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

[0139]

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

[0140]

[実施例 7] 実施例 2 において感熱層組成物中の (B) 熱分解性化合物である 2,2'-アゾビスプロパンの代わりに 2,2'-アゾビスイソブタン(活性化エネルギー:176.6KJ・mol⁻¹)を用いた以外は、実施例 2 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

[0141]

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

[0142]

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

[0143]

[実施例 8] 実施例 2 において感熱層組成物中の (B) 熱分解性化合物である 2,2'-アゾビスプロパンの代わりに、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸(活性化エネルギー:134.3KJ・mol⁻¹)を用いた以外は、実施例 2 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

method .

[0138]

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate afterexposing regarding whichever illumination energy , only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white .

[0139]

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

[0140]

Other than using 2 and 2 ' -azobis isobutane (activating energy :176.6KJ・mol⁻¹) in place of 2 and 2 ' -azobis propane which are a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 7] Working Example 2 . printing plate original was produced with Working Example 2 and same method .

[0141]

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate afterexposing regarding whichever illumination energy , only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white .

[0142]

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

[0143]

Other than using 4 and 4 ' -azobis -4- cyano valeric acid (activating energy :134.3KJ・mol⁻¹) in place of 2 and 2 ' -azobis propane which are a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 8] Working Example 2 , printing plate original was produced with Working Example 2 and same method .

[0144]

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

[0145]

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

[0146]

[実施例 9] 実施例 2 において感熱層組成物中の (B) 熱分解性化合物である 2,2'-アゾビスプロパンの代わりに 3,5-ジヒドロキシメチルフェニルアゾ-2-メチルマロノニトリル(活性化エネルギー:142KJ・mol⁻¹)を用いた以外は、実施例 2 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

[0147]

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

[0148]

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

[0149]

[実施例 10] 実施例 2 において感熱層組成物中の (B) 熱分解性化合物である 2,2'-アゾビスプロパンの代わりに、2,2'-ジクロロ-2,2'-アゾビスプロパン(活性化エネルギー:128KJ・mol⁻¹)を用いた以外は、実施例 2 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

and same method .

[0144]

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate afterexposing regarding whichever illumination energy , only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white .

[0145]

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

[0146]

Other than 3 and 5 -dihydroxy methylphenyl azo -2- methyl malonodinitrile using (activating energy :142KJ・mol⁻¹) in place of 2 and 2' -azobis propane which are a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 9] Working Example 2 , printing plate original was produced with Working Example 2 and same method .

[0147]

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate afterexposing regarding whichever illumination energy , only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white .

[0148]

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

[0149]

Other than using 2 and 2' -dichloro -2, 2' -azobis propane (activating energy :128KJ・mol⁻¹) in place of 2 and 2' -azobis propane which are a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 10] Working Example 2 , printing plate original was

を作製した。

【0150】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

【0151】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0152】

【実施例 11】実施例 2 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である 2,2'-アゾビスプロパンの代わりに、2,2'-ジクロロ-2,2'-アゾビスブタン(活性化エネルギー:118KJ・mol⁻¹)を使用した以外は、実施例 2 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

【0153】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、照射エネルギーが 350mJ/cm² と 200mJ/cm² の場合には、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

照射エネルギーが 150mJ/cm² の場合には、レーザー光を照射した部分の感熱層のうち、約 50% が白色になっており、残りの 50% はレーザー光を照射したにもかかわらず変色していなかったが焼きだし検版性としては十分なレベルを有していた。

【0154】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

produced with Working Example 2 and same method .

【0150】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate after exposing regarding whichever illumination energy , only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white .

【0151】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0152】

Other than using 2 and 2' -dichloro -2, 2' -azobis butane (activating energy : 118KJ・mol⁻¹) in place of 2 and 2' -azobis propane which are a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 11] Working Example 2 , printing plate original was produced with Working Example 2 and same method .

【0153】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate after exposing, when illumination energy is 350 mJ/cm² and 200 mJ/cm² , only heat sensitive layer of laser light irradiated part in specific had become white .

When illumination energy is 150 mJ/cm² , among heat sensitive layer of portion which irradiated laser light , approximately 50% had become white , remaining 50% irradiated laser light in spite discoloration had not done of, but it started burning, as inspection edition characteristic satisfactory level it had possessed.

【0154】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0155】

[実施例 12] 実施例 2 において感熱層組成物中の (B) 熱分解性化合物である 2,2'-アゾビスプロパンの代わりに、ポリ(ビスフェノール A-4,4'-アゾビス-4-シアノペンタノエート(活性化エネルギー:105.9KJ・mol⁻¹))を使用した以外は、実施例 2 と同様な方法で印刷版原版を作製した。)

【0156】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、照射エネルギーが 350mJ/cm² と 200mJ/cm² の場合には、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

照射エネルギーが 150mJ/cm² の場合には、レーザー光を照射した部分の感熱層のうち、約 50% が白色になっており、残りの 50% はレーザー光を照射したにもかかわらず変色していなかったが焼きだし検版性としては十分なレベルを有していた。

【0157】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0158】

[比較例 1] 実施例 1 において感熱層組成物中の (B) 熱分解性化合物である 2,2'-アゾビスプロパンを除いた以外は、実施例 1 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

【0159】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、照射エネルギー 350mJ/cm²、200mJ/cm²、150mJ/cm² のいずれの場合にも、レーザー光を照射したにもかかわらず感熱層は変色しておらず、目視によってレーザー光照射部と非照射部との判別がつきにくく、いわゆる焼き出し検版性が劣っていた。

【0160】

【0155】

In place of 2 and 2' -azobis propane which are a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 12] Working Example 2, poly (Other than using bisphenol A -4, 4' -azobis -4-cyano pentanoate (activating energy :105.9KJ*mol⁻¹), printing plate original was produced with Working Example 2 and same method .)

【0156】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate afterexposing, when illumination energy is 350 mJ/cm² and 200 mJ/cm², only heat sensitive layer of laser light irradiated part in specific had become white .

When illumination energy is 150 mJ/cm², among heat sensitive layer of portion which irradiated laser light , approximately 50% had become white ,remaining 50% irradiated laser light in spite discoloration had not done of, but it started burning, as inspection edition characteristic satisfactory level it had possessed.

【0157】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of themachine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0158】

Other than excluding 2 and 2' -azobis propane which are a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Comparative Example 1] Working Example 1, printing plate original was produced with Working Example 1 and same method .

【0159】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , and laser light was irradiated of illumination energy 350mJ/cm², 200mJ/cm², 150mJ/cm² of in spite heat sensitive layer discoloration not to do printing plate after exposing, distinction with laser light irradiated part and unirradiated part was difficult to be attached with visual , so-called burning started and inspection edition characteristic was inferior.

【0160】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

[0161]

実施例 1~12、比較例 1 の結果と使用したアゾ化合物を表 1 に示す。

[0162]

【表 1】

表 1.

	アゾ化合物の種類	添加量 (重量%)	アゾ化合物の E a (KJ/mol)	焼き出し検版性評価結果		
				150mJ/cm ²	200mJ/cm ²	350mJ/cm ²
実施例 1	A	3	171.7	△	○	○
実施例 2	A	10	171.7	○	○	○
実施例 3	A	20	171.7	○	○	○
実施例 4	B	3	207	△	○	○
実施例 5	B	10	207	○	○	○
実施例 6	B	20	207	○	○	○
実施例 7	C	10	176.6	○	○	○
実施例 8	D	10	134.3	○	○	○
実施例 9	E	10	142	○	○	○
実施例 10	F	10	128	○	○	○
実施例 11	G	10	118	△	○	○
実施例 12	H	10	105.9	△	○	○
比較例 1	なし	—	—	×	×	×

アゾ化合物 A : 2, 2' -アゾビスプロパン

アゾ化合物 B : 1, 1' -アゾ (メチルエチル) ジアセテート

アゾ化合物 C : 2, 2' -アゾビスイソブタン

アゾ化合物 D : 4, 4' -アゾビス-4-シアノ吉草酸

アゾ化合物 E : 3, 5-ジヒドロキシメチルフェニルアゾ-2-メチルマロノジニトリル

アゾ化合物 F : 2, 2' -ジクロロ-2, 2' -アゾビスプロパン

アゾ化合物 G : 2, 2' -ジクロロ-2, 2' -アゾビスブタン

アゾ化合物 H : ポリ (ビスフェノール A-4, 4' -アゾビス-4-シアノペンタノエート

E a : 活性化エネルギー

評価結果

○ : 極めて良好 (レーザー光照射部のみが白色に変色)

△ : 良好 (レーザー光照射部の約 50%程度が白色に変色)

× : 不良 (変色せず)

[0163]

[実施例 13] 実施例 1 において感熱層組成物中の (B) 熱分解性化合物である 2,2'-アゾビスプロパンの代わりに 4-ジアゾジフェニルアミン硫酸塩を用いた以外は、実施例 1 と同様な方法で印刷

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy, waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of themachine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

[0161]

Result of Working Example 1~12, Comparative Example 1 azo compound which is used is shown in Table 1.

[0162]

[Table 1]

[0163]

Other than using 4 -diazodiphenylamine sulfate in place of 2 and 2' -azobispropane which are a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 13] Working Example 1, printing plate

版原版を作製した。

[0164]

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、照射エネルギー 200mJ/cm²、350mJ/cm² の場合には、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっており、レーザー光照射の作用で、色素の分解が起こったことを示唆していた。

照射エネルギー 150mJ/cm² の場合には、レーザー光を照射した部分の感熱層のうち、約 50% が白色になっており、残りの 50% はレーザー光を照射したにもかかわらず変色していなかったが、焼きだし検版性としては十分なレベルを有していた。

[0165]

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%-99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

[0166]

[実施例 14] 実施例 13 において感熱層組成物中の (B) 熱分解性化合物である 4-ジアゾジフェニルアミン硫酸塩の使用量を 3 重量部から 10 重量部に増量した以外は、実施例 13 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

[0167]

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

[0168]

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%-99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

original was produced with the Working Example 1 and same method .

[0164]

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate afterexposing, in case of illumination energy 200mJ/cm², 350mJ/cm², only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white , in action of laser light lighting, suggestedthat disassembly of dye happens.

In case of illumination energy 150mJ/cm², among heat sensitive layer of portion which irradiated laser light , approximately 50% had become white , remaining 50%irradiated laser light in spite discoloration had not done of, but itstarted burning, as inspection edition characteristic satisfactory level it hadpossessed.

[0165]

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of themachine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

[0166]

4 -diazodiphenylamine sulfate where it is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 14] Working Example 13 amount used from 3 parts by weight in 10 parts by weight increased weight other than doing, printing plate original wasproduced with Working Example 13 and same method .

[0167]

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate afterexposing regarding whichever illumination energy , only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white .

[0168]

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of themachine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

[0169]

[実施例 15] 実施例 13 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である 4-ジアゾジフェニルアミン硫酸塩の使用量を 3 重量部から 20 重量部に増量した以外は、実施例 13 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

[0170]

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

[0171]

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

[0172]

[実施例 16] 実施例 13 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である 4-ジアゾジフェニルアミン硫酸塩の代わりに、*o*-キノンジアジドを使用した以外は、実施例 13 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

[0173]

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、照射エネルギー $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合には、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

照射エネルギー $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合には、レーザー光を照射した部分の感熱層のうち、約 50%が白色になっており、残りの 50%はレーザー光を照射したにもかかわらず変色していなかったが焼きだし検版性としては充分なレベルを有していた。

[0174]

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去

up to 1% - 99%.

[0169]

4 -diazodiphenylamine sulfate where it is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 15] Working Example 13 amount used from 3 parts by weight in 20 parts by weight increased weight other than doing, printing plate original was produced with Working Example 13 and same method.

[0170]

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light, printing plate afterexposing regarding whichever illumination energy, only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white.

[0171]

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy, waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

[0172]

Other than 4 -diazodiphenylamine sulfate where it is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 16] Working Example 13 using *o*-quinone diazide for substituting, printing plate original was produced with Working Example 13 and same method.

[0173]

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light, printing plate afterexposing, in case of illumination energy $200\text{mJ}/\text{cm}^2$, $350\text{mJ}/\text{cm}^2$, only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white.

In case of illumination energy $150\text{mJ}/\text{cm}^2$, among heat sensitive layer of portion which irradiated laser light, approximately 50% had become white, remaining 50% irradiated laser light in spite discoloration had not done of, but it started burning, as inspection edition characteristic, satisfactory level it had possessed.

[0174]

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy, waterless planographic of negative type where silicone rubber

されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0175】

[実施例 17] 実施例 16 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である o-キノンジアジドの使用量を 3 重量部から 10 重量部に増量した以外は、実施例 16 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

【0176】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

【0177】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0178】

[実施例 18] 実施例 16 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である o-キノンジアジドの使用量を 3 重量部から 20 重量部に増量した以外は、実施例 16 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

【0179】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

【0180】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0175】

amount used of o-quinone diazide which is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 17] Working Example 16 from 3 parts by weight in 10 parts by weight increased weight other than doing, printing plate original was produced with Working Example 16 and same method.

【0176】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light, printing plate after exposing regarding whichever illumination energy, only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white.

【0177】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy, waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0178】

amount used of o-quinone diazide which is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 18] Working Example 16 from 3 parts by weight in 20 parts by weight increased weight other than doing, printing plate original was produced with Working Example 16 and same method.

【0179】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light, printing plate after exposing regarding whichever illumination energy, only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white.

【0180】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy, waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0181】

[実施例 19] 実施例 14 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である 4-ジアゾジフェニルアミン硫酸塩の代わりに p-キノンジアジドを用いた以外は、実施例 14 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

【0182】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

【0183】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコーンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0184】

[実施例 20] 実施例 14 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である 4-ジアゾジフェニルアミン硫酸塩の代わりに o-ナフトキノンジアジドを用いた以外は、実施例 14 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

【0185】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

【0186】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコーンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0181】

Other than 4 -diazodiphenylamine sulfate where it is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 19] Working Example 14 use p-quinone diazide for substituting, printing plate original was produced with the Working Example 14 and same method.

【0182】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light, printing plate after exposing regarding whichever illumination energy, only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white.

【0183】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy, waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0184】

Other than 4 -diazodiphenylamine sulfate where it is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 20] Working Example 14 use o-naphthoquinone diazide for substituting, printing plate original was produced with the Working Example 14 and same method.

【0185】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light, printing plate after exposing regarding whichever illumination energy, only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white.

【0186】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy, waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0187】

[実施例 21] 実施例 14 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である 4-ジアゾジフェニルアミン硫酸塩の代わりに、ナフトキノン(1,2)ジアジド(2)-4-硫酸ナトリウム塩を用いた以外は、実施例 14 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

【0188】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

【0189】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0190】

[実施例 22] 実施例 14 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である 4-ジアゾジフェニルアミン硫酸塩の代わりにナフトキノンジアジド-p-クレゾールエステルを用いた以外は、実施例 14 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

【0191】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

【0192】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0187】

4 -diazodiphenylamine sulfate where it is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 2 1] Working Example 14 insubstituting, naphthoquinone (1 and 2) di azido (2) - other than using 4 -sodium sulfate salt , the printing plate original was produced with Working Example 14 and same method .

【0188】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate afterexposing regarding whichever illumination energy , only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white .

【0189】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0190】

Other than 4 -diazodiphenylamine sulfate where it is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 2 2] Working Example 14 use naphthoquinone diazide -p- cresol ester for substituting, printing plate original was produced with the Working Example 14 and same method .

【0191】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate afterexposing regarding whichever illumination energy , only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white .

【0192】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed

再現した印刷物が得られた。

matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0193】

[0193]

実施例 13~22、比較例 1 の結果と使用したジアゾ系化合物を表 2 に示す。

Result of Working Example 13~22, Comparative Example 1 diazo compound which is used is shown in the Table 2 .

【0194】

[0194]

【表 2】

[Table 2]

表 2.

	ジアゾ系化合物の種類	添加量 (重量%)	ジアゾ系化合物の分解温度 (°C)	焼き出し検版性評価結果		
				150mJ/cm ²	200mJ/cm ²	350mJ/cm ²
実施例 13	G	3	100	△	○	○
実施例 14	G	10	100	○	○	○
実施例 15	G	20	100	○	○	○
実施例 16	H	3	109	△	○	○
実施例 17	H	10	109	○	○	○
実施例 18	H	20	109	○	○	○
実施例 19	I	10	125	○	○	○
実施例 20	J	10	125	○	○	○
実施例 21	K	10	120	○	○	○
実施例 22	L	10	126	○	○	○
比較例 1	なし	—	—	×	×	×

ジアゾ系化合物 G : 4-ジアゾジフェニルアミン硫酸塩

ジアゾ系化合物 H : o-キノンジアジド

ジアゾ系化合物 I : p-キノンジアジド

ジアゾ系化合物 J : o-ナフトキノンジアジド

ジアゾ系化合物 K : ナフトキノン (1, 2) ジアジド (2) - 4-硫酸ナトリウム塩

ジアゾ系化合物 L : ナフトキノンジアジド-p-クレゾールエステル

評価結果

- : 極めて良好 (レーザー光照射部のみが白色に変色)
- △ : 良好 (レーザー光照射部の約 50% 程度が白色に変色)
- ×

× : 不良 (変色せず)

【0195】

[0195]

【実施例 23】実施例 1 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である 2,2'-アゾビスプロパンの代わりに、p-アジドベンズアルデヒド(分解温度 142 deg C)を使用した以外は、実施例 1 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

Other than using p- azido benzaldehyde (decomposition temperature 142 deg C) in place of 2 and 2 ' -azobis propane which are a(B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 2 3] Working Example 1, printing plate original was produced with the Working Example 1 and same method .

【0196】

[0196]

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、照射エネルギーが 350mJ/cm² の場合には、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate afterexposing, when illumination energy is 350 mJ/cm², only heat sensitive layer of laser light irradiated part in specific had become white .

照射エネルギー200mJ/cm² の場合には、レーザー光を照射した部分の感熱層のうち、約 50%が

In case of illumination energy 200mJ/cm², among heat sensitive layer of portion which irradiated laser

白色になっており、残りの 50%はレーザー光を照射したにもかかわらず変色していなかった。

照射エネルギー150mJ/cm² の場合には、レーザー光を照射したにもかかわらず変色していなかったが焼きだし検版性としては十分なレベルを有していた。

[0197]

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%-99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

[0198]

[実施例 24]実施例 23 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である p-アジドベンズアルデヒドの使用量を 3 重量部から 10 重量部に増量した以外は、実施例 23 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

[0199]

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

[0200]

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%-99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

[0201]

[実施例 25]実施例 23 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である p-アジドベンズアルデヒドの使用量を 3 重量部から 20 重量部に増量した以外は、実施例 23 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

light, approximately 50% had become white, remaining 50%irradiated laser light in spite discoloration had not done of.

In case of illumination energy 150mJ/cm², laser light was irradiated in spite discoloration hadnot done of, but it started burning, as inspection editioncharacteristic satisfactory level it had possessed.

[0197]

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy, waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of themachine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

[0198]

amount used of p- azido benzaldehyde which is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 2 4] Working Example 2 3 from 3 parts by weight in 10 parts by weight increased weight other than doing, printing plate original was produced with Working Example 2 3 and same method.

[0199]

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light, printing plate afterexposing regarding whichever illumination energy, only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white.

[0200]

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy, waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of themachine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

[0201]

amount used of p- azido benzaldehyde which is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 2 5] Working Example 2 3 from 3 parts by weight in 20 parts by weight increased weight other than doing, printing plate original was produced with Working Example 2 3 and same method.

【0202】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

【0203】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0204】

[実施例 26] 実施例 23 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である p-アジドベンズアルデヒドの代わりに 4,4'-ジアジカルコン(分解温度 124~126 deg C)を使用した以外は、実施例 23 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

【0205】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、照射エネルギー 200mJ/cm²、350mJ/cm² の場合には、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

照射エネルギー 150mJ/cm² の場合には、レーザー光を照射した部分の感熱層のうち、約 50%が白色になっており、残りの 50%はレーザー光を照射したにもかかわらず変色していなかったが焼きだし検版性としては充分なレベルを有していた。

【0206】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0207】

【0202】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light . printing plate afterexposing regarding whichever illumination energy , only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white .

【0203】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of themachine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0204】

Other than using 4 and 4' -di azido chalcone (decomposition temperature 124~126 deg C) in place of p- azido benzaldehyde which is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 2 6] Working Example 2 3. printing plate original was produced with the Working Example 2 3 and same method .

【0205】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light . printing plate afterexposing, in case of illumination energy 200mJ/cm², 350mJ/cm², only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white .

In case of illumination energy 150mJ/cm², among heat sensitive layer of portion which irradiated laser light , approximately 50% had become white , remaining 50%irradiated laser light in spite discoloration had not done of, but it started burning, as inspection edition characteristic satisfactory level it had possessed.

【0206】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of themachine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0207】

[実施例 27] 実施例 26 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である 4,4'-ジアジドカルコンの使用量を 3 重量部から 10 重量部に増量した以外は、実施例 26 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

【0208】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

【0209】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0210】

[実施例 28] 実施例 26 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である 4,4'-ジアジドカルコンの使用量を 3 重量部から 20 重量部に増量した以外は、実施例 26 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

【0211】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

【0212】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0213】

[実施例 29] 実施例 24 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である p-アジドベンズア

amount used of 4 and 4 ' -di azido chalcone which are a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in the[Working Example 2 7] Working Example 2 6 from 3 parts by weight in 10 parts by weight increased weight other than doing, the printing plate original was produced with Working Example 2 6 and same method .

【0208】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate afterexposing regarding whichever illumination energy , only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white .

【0209】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of themachine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0210】

amount used of 4 and 4 ' -di azido chalcone which are a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in the[Working Example 2 8] Working Example 2 6 from 3 parts by weight in 20 parts by weight increased weight other than doing, the printing plate original was produced with Working Example 2 6 and same method .

【0211】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate afterexposing regarding whichever illumination energy , only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white .

【0212】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of themachine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0213】

Other than 2 and 6 -bis using (4 ' -azido benzal) cyclohexanone (decomposition temperature 138~140 deg C)

ルデヒドの代わりに 2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン(分解温度 138~140 deg C)を用いた以外は、実施例 24 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

【0214】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

【0215】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0216】

【実施例 30】実施例 24 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である p-アジドベンズアルデヒドの代わりに 2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン(分解温度 129~131 deg C)を用いた以外は、実施例 24 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

【0217】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

【0218】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0219】

【実施例 31】実施例 24 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である p-アジドベンズア

in place of p- azido benzaldehyde which is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 2 9] Working Example 2 4. printing plate original was produced with Working Example 2 4 and same method .

【0214】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate after exposing regarding whichever illumination energy , only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white .

【0215】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0216】

Other than 2 and 6 -bis (4 ' -azido benzal) - 4 -methyl cyclohexanone using (decomposition temperature 129~131 deg C) in place of the p- azido benzaldehyde which is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 30] Working Example 2 4. printing plate original was produced with Working Example 2 4 and same method .

【0217】

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate after exposing regarding whichever illumination energy , only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white .

【0218】

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0219】

Other than 1 and 3 -bis (4 ' -azido benzal) - 2 -propanone using (decomposition temperature 153 deg C) in

ルデヒドの代わりに 1,3-ビス(4'-アジドベンザル)-2-プロパノン(分解温度 153 deg C)を用いた以外は、実施例 24 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

【0220】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

【0221】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%-99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0222】

[実施例 32] 実施例 24 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である p-アジドベンズアルデヒドの代わりに 1,3-ビス(4'-アジドベンザル)アセトン(分解温度 153 deg C)を用いた以外は、実施例 24 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

【0223】

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

【0224】

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%-99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0225】

[実施例 33] 実施例 24 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である p-アジドベンズアルデヒドの代わりに 4,4'-ジアジドスチルベン

place of the p- azido benzaldehyde which is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 31] Working Example 2 4, printing plate original was produced with Working Example 2 4 and same method .

[0220]

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate after exposing regarding whichever illumination energy , only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white .

[0221]

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

[0222]

Other than 1 and 3 -bis using (4' -azido benzal) acetone (decomposition temperature 153 deg C) in place of p- azido benzaldehyde which is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 32] Working Example 2 4, printing plate original was produced with Working Example 2 4 and same method .

[0223]

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate after exposing regarding whichever illumination energy , only heat sensitive layer of laser light irradiated part in the specific had become white .

[0224]

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy , waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

[0225]

Other than using 4 and 4' -di azido stilbene -2, 2' -disulfonic acid (decomposition temperature 180 deg C) in place of p- azido benzaldehyde which is a (B) thermal

-2,2'-ジスルホン酸(分解温度 180 deg C)を使用した以外は、実施例 24 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

[0226]

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、照射エネルギーが $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ と $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合には、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

照射エネルギーが $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合には、レーザー光を照射した部分の感熱層のうち、約 50% が白色になっており、残りの 50% はレーザー光を照射したにもかかわらず変色していなかったが焼きだし検版性としては十分なレベルを有していた。

[0227]

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

[0228] 、

[実施例 34] 実施例 24 において感熱層組成物中の(B)熱分解性化合物である p-アジドベンズアルデヒドの代わりに p-アジド安息香酸(分解温度 181 deg C)を使用した以外は、実施例 24 と同様な方法で印刷版原版を作製した。

[0229]

実施例 1 と同様にレーザー光照射を行ったところ、露光後の印刷版は、照射エネルギーが $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ と $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合には、レーザー光照射部の感熱層のみ特異的に白色になっていた。

照射エネルギーが $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合には、レーザー光を照射した部分の感熱層のうち、約 50% が白色になっており、残りの 50% はレーザー光を照射したにもかかわらず変色していなかったが焼きだし検版性としては十分なレベルを有していた。

[0230]

degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 33] Working Example 2 4. printing plate original was produced with the Working Example 2 4 and same method .

[0226]

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light . printing plate afterexposing, when illumination energy is $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ and $200\text{mJ}/\text{cm}^2$. only heat sensitive layer of laser light irradiated part in specific had become white .

When illumination energy is $150\text{mJ}/\text{cm}^2$. among heat sensitive layer of portion which irradiated laser light , approximately 50% had become white . remaining 50% irradiated laser light in spite discoloration had not done of, but it started burning, as inspection edition characteristic satisfactory level it had possessed.

[0227]

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy . waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

[0228]

Other than using p- azido benzoic acid (decomposition temperature 181 deg C) in place of p- azido benzaldehyde which is a (B) thermal degradability compound in heat sensitive layer composition in [Working Example 34] Working Example 2 4. printing plate original was produced with the Working Example 2 4 and same method .

[0229]

When it irradiated in same way as Working Example 1 laser light , printing plate afterexposing, when illumination energy is $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ and $200\text{mJ}/\text{cm}^2$, only heat sensitive layer of laser light irradiated part in specific had become white .

When illumination energy is $150\text{mJ}/\text{cm}^2$, among heat sensitive layer of portion which irradiated laser light . approximately 50% had become white . remaining 50% irradiated laser light in spite discoloration had not done of, but it started burning, as inspection edition characteristic satisfactory level it had possessed.

[0230]

続いて、実施例 1 と同様に現像を行ったところ、いずれの照射エネルギーにおいても、レーザー光が照射された部分のシリコンゴム層が除去されたネガ型の水なし平版が得られた。

実施例 1 と同様に、得られた刷版を用いて印刷を行ったところ、1%~99%まで網点画像を忠実に再現した印刷物が得られた。

【0231】

実施例 23~34、比較例 1 の結果と使用したアジド化合物を表 3 に示す。

【0232】

【表 3】

表 3.

	アジド化合物の種類	添加量 (重量%)	アジド化合物の分解温度 (℃)	焼き出し検版性評価結果		
				150mJ/cm ²	200mJ/cm ²	350mJ/cm ²
実施例23	M	3	142	△	○	○
実施例24	M	10	142	○	○	○
実施例25	M	20	142	○	○	○
実施例26	N	3	124~126	△	○	○
実施例27	N	10	124~126	○	○	○
実施例28	N	20	124~126	○	○	○
実施例29	O	10	138~140	○	○	○
実施例30	P	10	129~131	○	○	○
実施例31	Q	10	153	○	○	○
実施例32	R	10	153	○	○	○
実施例33	S	10	180	△	○	○
実施例34	T	10	181	△	○	○
比較例1	なし	—	—	X	X	X

アジド化合物 M：p-アジドベンズアルデヒド

アジド化合物 N：4, 4'-ジアジドカルコン

アジド化合物 O：2, 6-ビス (4'-アジドベンザル) シクロヘキサノン

アジド化合物 P：2, 6-ビス (4'-アジドベンザル) -4-メチルシクロヘキサノン

アジド化合物 Q：1, 3-ビス (4'-アジドベンザル) -2-プロパノン

アジド化合物 R：1, 3-ビス (4'-アジドベンザル) アセトン

アジド化合物 S：4, 4'-ジアジドスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸

アジド化合物 T：p-アジド安息香酸

評価結果

○：極めて良好（レーザー光照射部のみが白色に変色）

△：良好（レーザー光照射部の約 50%程度が白色に変色）

X：不良（変色せず）

【0233】

【発明の効果】

本発明は、基板上に、少なくとも、(A)光熱変換物質および(B)熱分解性化合物および(C)熱硬化性の化合物を含有する感熱層、シリコンゴ

Consequently, when you developed in same way as Working Example 1, regarding whichever illumination energy, waterless planographic of negative type where silicone rubber layer of portion where laser light was irradiated is removed acquired.

In same way as Working Example 1, when it printed making use of the machine plate which is acquired, faithfully printed matter which reproduction is done acquired grid point image up to 1% - 99%.

【0231】

Result of Working Example 23~34, Comparative Example 1 azide compound which is used is shown in Table 3.

【0232】

[Table 3]

【0233】

[Effects of the Invention]

As for this invention, on base sheet, at least, laminating (A) photothermal conversion substance and (B) thermal degradability compound and heat sensitive layer, silicone

JP2001001661A

2001-1-9

ム層をこの順に積層してなる直描型平版印刷版原版において、該熱分解性化合物としてアゾ化合物、ジアゾ系化合物およびアジド化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を用いることで、目視によってレーザー光照射部と非照射部との判別が可能な、いわゆる焼き出し検版性の良好なネガ型の直描型水なし平版印刷版原版が得られる。

rubber layer which contains compound of (C) thermosetting in this order, by fact that it uses compound of at least 1 kind which is chosen from azo compound, diazo compound and azide compound in direct drawing type planographic printing plate original which becomes, as said thermal degradability compound, Distinction with laser light irradiated part and unirradiated part is possible with visual, so-called it starts burning and direct drawing type waterless planographic printing plate original of inspection edition characteristic satisfactory negative type is acquired.